

Synthese und ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen von fluor-, silizium- und zinnhaltigen Adamantanderivaten

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie an der
Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Md. Rabiul Islam
aus Bangladesh

Bochum 1982



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Synthese und ^{13}C -NMR-spektroskopische
Untersuchungen von fluor-, silizium- und zinnhaltigen
Adamantanderivaten

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie an der
Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Md. Rabiul Islam
aus Bangladesh

Bochum 1982



Die vorliegende Arbeit wurde von April 1980 bis Mai 1982 am Lehrstuhl für Strukturchemie der Ruhr-Universität Bochum unter der Anleitung von Herrn Privat-Dozent Dr. Helmut Duddeck angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Günther Snatzke danke ich ganz herzlich für sein Interesse und seine tatkräftige Unterstützung an dieser Arbeit.

Ich bedanke mich herzlich bei Herrn Dr. Helmut Duddeck für die fachlichen Hinweise und die zahlreichen Diskussionen über diese Arbeit. Besonderer Dank gebührt ihm nicht nur für die Messung und Interpretation der ^{13}C -NMR-Spektren, sondern auch für einige Ausgangsverbindungen, die er mir zur Verfügung stellte.

Allen Mitarbeitern des Lehrstuhls bin ich für die gute Zusammenarbeit und Diskussionsbereitschaft zu großem Dank verpflichtet.

Dem Deutschen Akademischen Austauschdienst danke ich aufrichtig für die finanzielle Unterstützung, die mir die Anfertigung dieser Arbeit überhaupt erst ermöglichte.



Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Einflüsse von Substituenten auf die ^{13}C -chemische Verschiebung	2
2.1 Vorstellung und Nomenklatur der Modellverbindungen	2
2.2 Definitionen	4
2.2.1 Chemische Verschiebung	4
2.2.2 Spin-Spin-Kopplungskonstante	7
2.2.3 Substituenteninkremente oder Substituenten-Effekte	8
2.2.4 Nichtadditivitätseffekte	9
3. ^{13}C -NMR-spektroskopischer Teil	12
3.1 Diskussion der γ -anti-Substituenteneffekte	12
3.1.1 Typ A: Substitution des α -Wasserstoffatoms	17
3.1.2 Typ B: Substitution des axialen γ -Wasserstoffatoms	18
3.2 Diskussion der Nichtadditivitäten von Substituenteneffekten bei den 4^{e} -substituierten Adamantanderivaten	24
3.2.1 Typ A: Verbindungen mit doppelt gebundenem Substituenten an C-2	24

3.2.1a	Δ -Werte an C-2 und C-4	24
3.2.1b	Δ -Werte an C-9	27
3.2.2	Typ B: Verbindungen mit einfach gebundenem Substituenten an C-2 ($2^e, 4^e$ -disubstituierte Verbindungen)	31
3.2.3	Diskussion der Nichtadditivitäten von Substituenteneffekten bei den 4^a -substituierten Adamantanderivaten	33
3.2.3a	Verbindungen mit doppelt gebundenem Substituenten an C-2	33
3.2.3b	$2^a, 4^a$ -disubstituierte Adamantanderivate	36
3.3	Diskussion der Kohlenstoff-Fluor-Kopplungskonstanten ($^nJ_{CF}$)	37
3.3.1	Typ A: $^{13}C - ^{19}F$ -Kopplungskonstanten der 2-substituierten 4^e -Fluoradamantanderivate	38
3.3.2	Typ B: $^{13}C - ^{19}F$ -Kopplungskonstanten der 2-substituierten 4^a -Fluoradamantanderivate	42
4.	Synthese der Modellverbindungen	47
4.1	Übersicht	47
4.2	Synthesepplan	53
4.3	Synthese der fluorierten Adamantanderivate	54
4.3.1	Allgemeines	54

4.3.2	2-Fluoradamantan	56
4.3.3	4-Fluoradamantanone und entsprechende Derivate	56
4.3.4	2-substituierte 4-Fluor-adamantane	60
4.4	Synthese der Trimethylsilyl-adaman- tanderivate	65
4.4.1	Allgemeines	65
4.4.2	2-Trimethylsilyl-adamantan	67
4.4.3	Synthese der 4-Trimethylsilyl-adaman- tan-2-one und entsprechende Derivate	67
4.4.4	Versuche zur Darstellung von 2-Tri- phenylsilyl-adamantan.	78
4.5	Synthese der stannylierten Adamantan- derivate	79
4.5.1	Allgemeines	79
4.5.2	Stannylierung von Bromadamantanen mit $\text{Me}_3\text{SnLi/THF}$	82
4.5.3	Stereochemie der Reaktion von Brom- adamantanen mit $\text{Me}_3\text{SnLi/THF}$	85
4.5.4	Fragmentierungen im Adamantangerüst mit $\text{Me}_3\text{SnLi/THF}$	90
4.5.5	Reduktion von Adamantanderivaten mit Me_3SnLi in THF	92
4.5.6	Versuche zur Halogenierung von 2 ^e -Hy- droxy-4 ^e -trimethylstannyl-adamantan	98
4.5.7	Darstellung von 2-Triphenylstannyl- adamantan	99

4.6	Synthese einiger Adamantan-Thioacetale	100
5.	Zusammenfassung	106
6.	Experimenteller Teil	109
6.1.	Allgemeine Vorbemerkungen	109
6.2	Synthese der Ausgangsverbindungen und sonstigen Derivaten	111
6.3	Synthese der fluorierten Adamantan- derivate	112
6.4	Darstellung der Trimethylsilyl- adamantanderivate	120
6.5	Synthese der Trimethylstannyl- adamantanderivate	139
6.6	Synthese von 2-Formyladamantan	155
6.6.1	Darstellung von Adamantyl-Thioacetalen aus Formyladamantan	156
7.	Tabellenanhang	159
8.	Literaturverzeichnis	166
9.	Lebenslauf	173

1. Einleitung

Unter allen physikalischen Methoden ist die magnetische Kernresonanz-Spektroskopie (NMR) ein unentbehrliches Hilfsmittel bei der Strukturaufklärung unbekannter Verbindungen. Durch die Entwicklung der Puls-Fourier-Transform (PFT)-Technik ist heute eine routinemäßige Aufnahme von ^{13}C -NMR-Spektren möglich.

Leider gibt es noch immer Schwierigkeiten bei der Interpretation und Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale in Spektren bekannter und unbekannter Verbindungen. Der Grund liegt darin, daß die Einflüsse von Substituenten auf die ^{13}C chemischen Verschiebungen oft wegen unbekannter intramolekularer Wechselwirkungen stark variieren können. Dies führt oft zu Fehlzuordnungen und Mißinterpretationen der Signale.

Um die ^{13}C -NMR-Signale sicher zuzuordnen, ist es notwendig, an Modellverbindungen den Einfluß von Substituenten zu studieren. Zu diesem Zweck sind schon früh systematische Untersuchungen zur Strukturabhängigkeit der Substituenteneinflüsse auf die ^{13}C chemischen Verschiebungen durchgeführt worden. Dabei wurden in neuerer Zeit Nichtadditivitäten der Substituenteneffekte als Sonde zur Untersuchung der zugrunde liegenden Wechselwirkungsmechanismen zwischen verschiedenen Substituenten diskutiert.

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen dieser ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen. Das Ziel meiner Arbeit war, die früher vorgeschlagenen theoretischen Interpretationen experimentell zu prüfen, und somit neue Beiträge zu einem tieferen Verständnis der strukturellen Einflüsse auf die ^{13}C chemische Verschiebung zu liefern.

2. Einflüsse von Substituenten auf die ^{13}C chemische Verschiebung

2.1 Vorstellung und Nomenklatur der Modellverbindungen

Bei einem konformativ stabilen Molekülgerüst ist es möglich, zumindest qualitativ die Faktoren abzuschätzen, die zu den Substituenteneffekten beitragen. Zusätzliche Effekte durch Veränderung von Molekülteilen oder durch Ringspannung sollen möglichst vermieden werden.

Aus diesen Gründen erwies sich das Adamantan, ein tricyclischer C_{10} -Kohlenwasserstoff (Abb. 1a) als gut geeignete Modells substanz, da dieses Gerüst einige Vorteile für ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen bietet:

- Das Adamantanmolekül enthält nur eine niedrige Spannungsenergie (6-7 Kcal/Mol)¹.
- Die kondensierten Cyclohexanringe liegen in idealer Sesselkonformation vor; es treten annähernd Tetraederwinkel und normale Bindungslängen auf².
- Ringabflachungen wie in Cyclohexanderivaten treten nicht auf³.
- Bei Substitutionen wird die Molekülgeometrie i.a. nur unwesentlich verringert⁴.

Abbildung 1a bzw. 1b zeigen die Nummerierung des Adamantan und monosubstituierter Adamantanderivate.

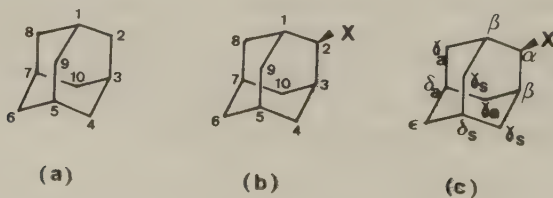


Abb. 1. Nummerierung und Nomenklatur am Adamantanmolekül

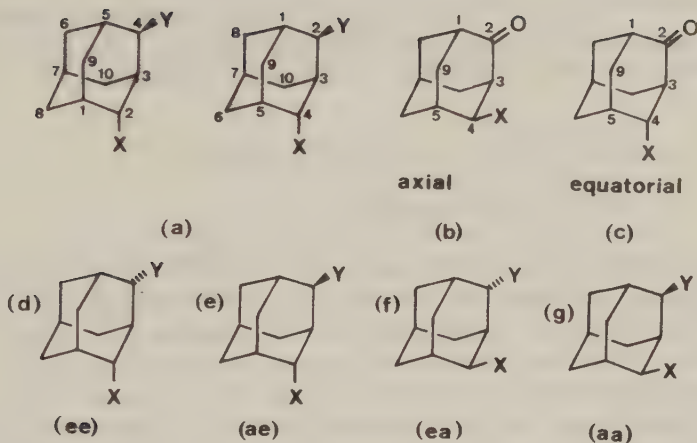
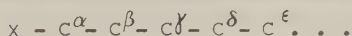


Abb. 2 Nummerierung und Nomenklatur am Adamantanmolekül

Zur Kennzeichnung der Stellung des betrachteten Kohlenstoffatoms in monosubstituierten Derivaten wird folgende Nomenklatur in Bezug auf Substituenten X gewählt:



Die nicht äquivalenten Kohlenstoffatome, die die gleiche Entfernung vom Substituenten (Zahl der Bindungen) haben, werden gemäß ihrer relativen Position zu X mit den Indizes "syn" und "anti" bezeichnet (Abb. 1c). Bei disubstituierten Adamantanen wird nach der IUPAC-Nomenklatur anders nummeriert (Abb. 2a).

Bei mehrfach substituierten Adamantanen wird die Konfiguration der Substituenten nach G. Sneath⁵ mit "äquatorial" (e) und "axial" (a) in Bezug auf den höchstsubstituier-

ten Ring (C-1, C-2, C-3, C-4, C-5, C-9) angegeben (Abb. 2b-2g). Die relative Stellung zweier einfach gebundener Substituenten bezeichnet man als diäquatoriale (ee), diaxiale (aa); axial-äquatoriale (ae) oder äquatorial-axiale (ea).

2.2 Definitionen

2.2.1 Chemische Verschiebung (δ)

Die Bedeutung der Kernresonanz-Spektroskopie als Mittel der Strukturaufklärung liegt darin, daß sie (NMR-Spektroskopie) eine Möglichkeit zur Beobachtung eines bestimmten Kernes bezüglich seiner molekularen Umgebung anbietet. Der wichtigste Parameter aus NMR-Spektren ist die chemische Verschiebung. Das Auftreten unterschiedlicher Lagen der Signale (Absorptionsfrequenzen) für chemisch nicht-äquivalente Kerne derselben Isotopensorte (z.B. ^1H , ^{13}C etc.) bezeichnet man als die chemische Verschiebung der Resonanzfrequenz oder einfach die chemische Verschiebung. Die strukturabhängige chemische Verschiebung ist eine Folge der Abschirmung eines Kernes durch die Elektronenhülle. Wegen dieser Abschirmung erfährt ein Kern nicht genau die äußere Magnetfeldstärke H_0 , sondern eine geringere, effektive Feldstärke H_{eff} :

$$H_{\text{eff}} = H_0 - \sigma H_0 = H_0 (1 - \sigma) \quad (1)$$

σ ist die Abschirmungskonstante, die für jede Kernsorte spezifisch ist. Daraus resultiert die Resonanzfrequenz oder Larmorfrequenz ν eines Kernes als

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} \cdot H_0 (1 - \sigma) \quad (2)$$

Da die Lage der Kernresonanz-Absorption nach Gl. 2 von der Magnetfeldstärke H_0 abhängig ist, definiert man die chemische Verschiebung δ eines Kernes X als

$$\delta_{(X)} = \frac{\nu_X - \nu_{\text{Standard}}}{\nu_{\text{Standard}}} \quad (3)$$

Bei der ^1H und ^{13}C -NMR-Spektroskopie hat sich Tetramethylsilan als Standard eingebürgert. So erhält man die δ -Skalen der ^1H und ^{13}C -chemischen Verschiebung als

$$\delta(\text{X}) = \frac{\Delta \nu \text{ gegen TMS (Hz)}}{\nu \text{ (Meßfrequenz des Spektrometers, MHz)}} \quad (4)$$

δ ist also eine von der Magnetfeldstärke bzw. Meßfrequenz unabhängige (Geräte-unabhängige), dimensionslose Zahl, die eine für den betrachteten Kern in seiner Umgebung charakterisierbare Größe ist. Die δ -Werte sind sehr klein; so daß aus Bequemlichkeitsgründen der Faktor 10^{-6} ($\equiv$ ppm, parts per million) herausgezogen wird. Die chemischen Verschiebungen liegen dann i.a. im Bereich von 0 bis 15 ppm bei ^1H bzw. -20 bis +250 ppm für neutrale Moleküle.

Nach Saika und Slichter⁶ besteht die Abschirmungskonstante für das Kern A aus drei Teilbeträgen:

$$\sigma^{\text{A}} = \sigma_{\text{d}}^{\text{AA}} + \sigma_{\text{p}}^{\text{AA}} + \sum_{\text{A} \neq \text{B}} \sigma^{\text{AB}} \quad (5)$$

Der diamagnetische Beitrag σ_{d} ist das in der Elektronenhülle des Kerns durch H_0 induzierte Gegenfeld. Durch dieses induzierte Feld wird H_0 abgeschwächt, und es resultiert eine Hochfeldverschiebung. Der paramagnetische Beitrag bezieht sich auf die Anregung von p-Elektronen im Magnetfeld (damit Störung von Ladungsverteilung in Elektronenhülle) und verursacht eine Tieffeldverschiebung. Der dritte Term beschreibt den Einfluß von Elektronen an Nachbarkernen.

Für die ^1H -NMR-Spektroskopie ist σ_{d} wichtig (beim Wasserstoffatom gibt es nur ein besetztes s-Orbital) dagegen ist σ_{p} bei höheren Kernen wie ^{13}C der dominierende Beitrag. Nach Karplus und Pople⁷ hat σ_{p} folgenden Ausdruck:

$$\sigma_p^A = -\frac{e^2 \hbar^2}{2m^2 e^2} \cdot \frac{1}{\Delta E} \cdot \langle r^{-3} \rangle_{2p} \cdot \left[Q_{AA} + \sum_{A \neq B} Q_{AB} \right] \quad (6)$$

mit ΔE = mittlere Anregungsenergie; $\langle r^{-3} \rangle_{2p} = 2p$ - Orbitaldimension, wobei r der Abstand der $2p$ -Elektronen vom Kern A ist, Q_{AA} = Ladungsdichte und Q_{AB} = Bindungsordnung am Kern A. Der Term ΔE entspricht in grober Näherung den σ - σ^* -Anregungsenergien aus den UV-Spektren bei Alkanen⁸. Eine Abnahme des $\langle r^{-3} \rangle_{2p}$ - Terms verursacht Hochfeldverschiebung und umgekehrt.

Durch eine Vielzahl theoretischer Berechnungen wurde versucht, ein tieferes Verständnis der chemischen Verschiebung zu finden. Die wichtigsten Faktoren, die die ^{13}C -chemischen Verschiebungen beeinflussen, sind (a) die Hybridisierung des betrachteten Kohlenstoffatoms, (b) induktive oder mesomere Effekte der Substituenten, (c) sterische Wechselwirkungen, (d) elektrische Feldeffekte von Substituenten mit Ladungen oder starkem Dipolcharakter. Zur Ermittlung von Abhängigkeiten der chemischen Verschiebung hat man auch in der ^{13}C -NMR-Spektroskopie wie in ^1H -NMR-Spektroskopie empirische Regeln entwickelt. Jedoch ist man immer noch nicht in der Lage, bei großen Molekülen die geringen Einflüsse von Substitutionen oder Geometriedeformationen auf die chemische Verschiebung auch quantitativ richtig vorausszusagen. Diese Arbeit soll ein Beitrag zum Verständnis der Substituenteneinflüsse auf die chemische Verschiebung sein.

2.2.2 Spin-Spin-Kopplungskonstante (nJ):

Der zweite wichtige Parameter der NMR-Spektroskopie ist die Kopplungskonstante. Die Aufspaltung der Signale eines Atomkerns durch die Spins der Nachbarkerne bezeichnet man als Spin-Spin-Kopplung, und der Abstand zwischen den Linien eines Multipletts in einem Spektrum wird als Kopplungskonstante bezeichnet. Das Symbol für die Kopplungskonstante zwischen zwei Kernen A und X ist $^nJ_{AX}$, wobei n die Zahl der Bindungen zwischen A und X angibt. Mit zunehmender Zahl der n nimmt J i.a. ab: $^1J_{AX} > ^2J_{AX} > ^3J_{AX}$ etc. Bei schweren Kernen kann auch $^3J_{AX} > ^2J_{AX}$ sein.

Die Energie (E) der Spin-Spin-Wechselwirkungen zwischen beiden Kernen A und X ist dem Skalarprodukt der beiden Kernmomente $\vec{\mu}_A$ und $\vec{\mu}_X$ proportional:

$$E = J_{AX} \cdot \vec{I}_{(A)} \cdot \vec{I}_{(X)} \quad (7)$$

Von besonderer Bedeutung ist, daß die Kopplungskonstante (von Gl. 7) im Gegensatz zur chemischen Verschiebung vom äußeren Magnetfeld $\vec{H}_0$ unabhängig ist. Sie wird in Hz angegeben.

Wenn A und X von derselben Isotopenart sind, spricht man von homonuklearer Kopplung. Sind es aber unterschiedliche Isotope z.B. 1H , ^{13}C , spricht man von heteronuklearer Kopplung. Die Kopplungen zwischen ^{13}C und Heterokernen X sind unter normalen Aufnahmebedingungen von ^{13}C -Spektren (1H -Rauschentkopplung) ablesbar. Im allgemeinen sind ^{13}C -X-Kopplungen umso größer, je höher die Kernladungszahl von X ist:

$^1J_{^{13}C-^1H}$	120 - 320 Hz
$^1J_{^{13}C-^{19}F}$	150 - 400 Hz
$^1J_{^{13}C-M}$	bis 1000 Hz (M = Metall)

Die Kopplungskonstante hat positives Vorzeichen, wenn bei gleicher Spin-Ausrichtung der beiden Kerne im äußeren Feld H_0 die Energie eines Niveaus durch die Kopplung wächst. Die direkte Kopplung $^1J_{^{13}C-^1H}$ hat ein positives Vorzeichen. Im Gegensatz dazu hat $^1J_{CF}$ ein negatives Vorzeichen.

Die Kopplungskonstante spielt eine wichtige Rolle bei der Bestimmung von Molekülstrukturen, Konfiguration bzw. Konformation von Molekülen, da sie den Bindungszustand (σ, π) sowie den Einfluß von Substituenten und ihre Wechselwirkungen widerspiegelt.

2.2.3 Substituenteninkremente oder Substituenten-Effekte ($\Delta \delta$)

Unter einem Substituenteneffekt versteht man die Differenz der chemischen Verschiebung eines ^{13}C -Kerns in einer substituierten Verbindung $\delta(C-X)$ und in der entsprechenden unsubstituierten $\delta(C-H)$ d.h. ein Substituenteneffekt oder Substituenteninkrement ist gegeben durch

$$\Delta \delta(X) = \delta(C-X) - \delta(C-H) \quad (8)$$

Diese Verschiebungsänderung wird von einem Substituenten X hervorgerufen: Die Elektronenhülle eines Kohlenstoffatoms wird durch das Einführen des Substituenten X beeinflusst. Dadurch ändert sich die Abschirmung dieses Kerns, was eine Änderung der chemischen Verschiebung (δ) verursacht. Der Einfluß von Substituenten wirkt praktisch nur auf die chemischen Verschiebungen von in der Nähe befindlichen ($\alpha, \beta, \gamma, \delta \dots$) Kohlenstoffatomen. Man bezeichnet den Einfluß von X als α -, β -, γ -Effekt; z.B. der γ -Effekt beschreibt den Einfluß von X auf γ -ständige Kohlenstoffatome:

$$\Delta \delta^\gamma = \delta(C^\gamma-X) - \delta(C^\gamma-H) \quad (9)$$

Die chemischen Verschiebungen von mehrfach substituierten Verbindungen lassen sich berechnen, indem man zum Substituenteneffekt jeweils die chemische Verschiebung des Kerns i der monosubstituierten Verbindung (Grundwert) hinzuaddiert. So errechnet sich eine chemische Verschiebung einer disubstituierten Verbindung wie folgt:

$$\delta_{i_{\text{ber.}}} (X, Y) = \delta_i (X) + \Delta_i \delta(Y) \quad (10)$$

Die Additivitätsabschätzung mit Substituenteneffekten sei im folgenden am Beispiel des 2^a-Brom-4^e-fluoradamantans erläutert.

Tabelle 1 zeigt die chemischen Verschiebungen in Adamantan, 2-Fluor- und 2-Bromadamantan. Danach sind die Substituenteneffekte für X=F und Br angegeben

Tabelle 1 (s. S. 10)

Zur Berechnung der Substituenteneffekte für 2^a-Brom-4^e-fluoradamantan addiert man die $\Delta\delta(F)$ -Werte auf die chemischen Verschiebungen von 2-Bromadamantan je nach ihrer relativen Stellung im Molekül. In Tabelle 2 sind die berechneten chemischen Verschiebungen angegeben.

Tabelle 2 (s.S. 10)

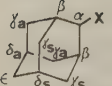
2.2.4 Nichtadditivitäts-Effekte (Δ)

Auffallend ist, daß die Substituenteneffekte der einzelnen Substituenten in mehrfach substituierten Verbindungen in guter Näherung additiv sind⁹, wenn

- a) keine Wechselwirkungen zwischen den Substituenten im Molekül existieren und
- b) sich die Geometrie des Moleküls nicht ändert.

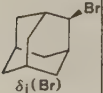
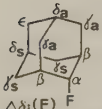
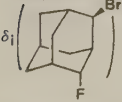
Tabelle 1: Substituenteneffekte von 2-Fluor- und 2-Bromadamantan, in ppm.

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10
X=F	32.9	95.6	32.9	31.5	27.7	37.3	27.3	35.8	31.5	35.8
X=Br	36.5	63.7	36.5	31.7	27.7	38.0	27.0	38.8	31.7	38.8
X=H	28.5	37.8	28.5	37.8	28.5	37.8	28.5	37.8	37.8	37.8
$\Delta \delta$ (F)	4.4	57.8	4.4	-6.3	-0.8	-0.5	-1.2	-2.0	-6.3	-2.0
$\Delta \delta$ (Br)	8.0	25.9	8.0	-6.1	-0.9	0.2	-1.5	1.0	-6.1	1.0

	α	β	γ_s	γ_a	δ_s	δ_a	ϵ
$\Delta \delta$ (F)	57.8 (C-2)	4.4 (C-1/C-3)	-6.3 (C-4/C-9)	-2.0 (C-8/C-10)	-0.5 (C-5)	-1.2 (C-7)	-0.5 (C-6)
$\Delta \delta$ (Br)	25.9	8.0	-6.1	1.0	-0.8	-1.5	0.2

Position (1)

Tabelle 2: Berechnung der Substituenteneffekte von 2^a-Brom-4^e-fluoradamantan (51), in ppm.
(In Klammern sind die experimentellen Werte)

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10
 δ_1 (Br)	36.5	63.7	36.5	31.7	27.7	38.0	27.0	38.8	31.7	38.8
 $\Delta \delta_1$ (F)	-1.2	-2.0	4.4	57.8	4.4	-6.3	-0.5	-0.5	-2.0	-6.3
 δ_1 $= \delta_1$ (Br) + $\Delta_1 \delta$ (F)	35.3 (35.4)	61.7 (60.9)	40.9 (40.4)	89.5 (91.6)	32.1 (32.4)	31.7 (31.5)	26.5 (25.8)	38.3 (38.4)	29.7 (30.7)	32.5 (33.3)

Die Differenz (Abweichung) von experimentell ermittelten und berechneten chemischen Verschiebungen bezeichnet man als Nichtadditivität der Substituenteneffekte am Signal des Kohlenstoffatoms (C-i):

$$\text{NAE} = \Delta = \delta_i(\text{exp}) - \delta_i(\text{ber}) \quad (11)$$

Ein negativer Nichtadditivitätseffekt bedeutet, daß die Signale des betreffenden Kohlenstoffatoms bei höherem Feld erscheint als nach der Additivitätsregel erwartet wird. Dagegen sind die betrachteten Atome bei positiven Δ -Werten entschirmt (Tiefelfverschiebung).

$$\begin{aligned} - \Delta \text{-Werte} &\rightarrow \delta_i(\text{exp}) < \delta_i(\text{ber}): && \text{Abschirmung} \\ + \Delta \text{-Werte} &\rightarrow \delta_i(\text{exp}) > \delta_i(\text{ber}): && \text{Entschirmung} \end{aligned}$$

•
:
:

3. ^{13}C -NMR-spektroskopischer Teil

3.1 Diskussion der γ -anti Substituenteneffekte ($\Delta\delta^{\gamma a}$).

Obwohl sich die ^{13}C -NMR-Spektroskopie in den letzten Jahren als eine sehr aussagekräftige Methode zur Strukturaufklärung in der organischen Chemie erwiesen hat, sind die Übertragungsmechanismen der Substituenteneinflüsse auf ^{13}C -chemische Verschiebung noch nicht eindeutig interpretierbar. Insbesondere sind die Substituenteneffekte auf ein γ -ständiges Kohlenstoffatom von großer Bedeutung, weil ihre Größe und ihr Vorzeichen stark von der Stereochemie des Moleküls abhängig sind. γ -Substituenteneffekte sind sehr wertvoll bei der Signalzuordnung für komplizierte organische Verbindungen.

Die Einführung eines Substituenten X in ein Kohlenstoffgerüst bewirkt eine Abschirmung (Hochfeldverschiebung) am C_γ^{10} , wenn X und C_γ gauche-ständig sind. Dagegen ist Verschiebungsänderung oft sehr klein, wenn X und C_γ sich zueinander in antiperiplanarer Stellung befinden. Zum Beispiel findet man $\Delta\delta^{\gamma g} = -6.4$ in axialem Methylcyclohexan; dagegen ist $\Delta\delta^{\gamma a} = 0$ bei äquatorialer CH_3 -Gruppe (γ_{anti} -Position).

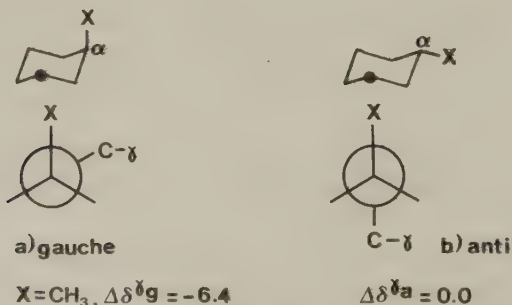


Abb.: 3 Gauche- und anti-Anordnung eines Substituenten X und eines γ -ständigen Kohlenstoffatoms

Bei axialer Anordnung (gauche) treten sterische Wechselwirkungen zwischen dem Substituenten und den axialen Wasserstoffatomen an C-3 und C-5 auf. Bei anti-Anordnung treten diese Wechselwirkungen natürlich nicht auf. Die Übertragungsmechanismen sind völlig unterschiedlich für gauche- und anti-Anordnung.

Dieser Abschnitt behandelt nur γ_{anti} -Substituenteneffekte. Ist X ein Heteroatom, z.B. F oder das Zentralatom des Substituenten ist ein solches, nämlich N, O, so findet auch in der anti-Anordnung Abschirmung am C- δ statt. Eliel et al.¹¹ fanden zum ersten Mal, daß ungewöhnlich hohe diamagnetische

γ_{anti} -Effekte (Hochfeldverschiebung) von Heterosubstituenten der zweiten Periode (X=N, O, F) in Cyclohexan- und Norbornanringen auftreten (Tabelle 3). Dagegen findet man nur geringfügige γ_{a} -Effekte für Elemente höherer Perioden (SR, Cl) und Kohlenstoffsubstituenten (CH_3 , CH_2). Wenn die Substituenten an Brückenkopf-kohlenstoffatomen gebunden sind, ist $\Delta\delta^{\text{H}}_{\text{a}}$ auch für Heterosubstituenten der zweiten Periode positiv, und dieser Wert ist für S und Cl größer.¹¹

Tabelle: 3 Hochfeldverschiebung von Heterosubstituenten nach Eliel et al.¹¹




X	OH	F	NH ₂	SCH ₃	Cl	F	NH ₂
$\Delta\delta^{\text{H}}_{\text{a}}$	-3.3	-2.7	-1.7	-0.4	-0.2	-6.0	-2.0

Diese Hochfeldverschiebung ist nach Eliel et al.¹¹ auf einen hyperkonjugativen Mechanismus zurückzuführen, bei dem ein

freies Elektronenpaar von X über das σ -Orbital der $C^\alpha - C^\beta$ -Bindung mit $C^\delta - H^\delta$ in Wechselwirkung tritt (Abb. 4). Durch diese Übertragung des elektronischen Effekts von X

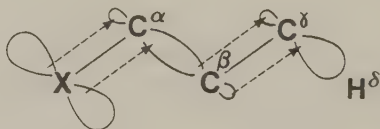


Abb. 4 Intramolekulare hyperkonjugative Wechselwirkung als Ursache für diamagnetische χ_a -Effekte (Lit.¹¹).

verändert sich die Ladungsdichte am χ_a -ständigen Kohlenstoffatom, so daß das χ_a -C abgeschirmt ist; $\Delta\delta_a$ wird umso negativer, je effektiver die Wechselwirkung der beteiligten σ -Orbitale ist. Freie Elektronenpaar-Beteiligung von Heteroatomen wird begünstigt durch kürzeren C-X-Bindungsabstand und ähnliche kovalente Atomradien von C und X. Da die kovalenten Atomradien von S und Cl größer sind als der von C, beobachtet man nur geringfügige χ_a -Effekte von S und Cl wegen der geringeren Überlappung zwischen den P_x -Orbitalen von S, Cl und C.

Der oben erwähnte Übergangsmechanismus von Heterosubstituenten ist abhängig von der Geometrie des entsprechenden Molekülteils. Bei Abweichungen von der Koplanarität (Torsionswinkel $\tau 180^\circ$) der $X-C^\alpha-C^\beta-C^\delta$ -Anordnung wird eine Verkleinerung des χ_{anti} -Effektes beobachtet¹². Der Substitutionsgrad am α - und δ -Kohlenstoffatom spielt eine große Rolle bei der Bestimmung von Vorzeichen und Größe der χ_{anti} -Effekte. Statt der Hochfeldverschiebung beobachten Pekk und Lippmaa¹³ Tieffeldverschiebung bei den brückenkopfsubstituierten 1-Adamantanderivaten (Tabelle 4).

Tabelle 4 : Tieffeldverschiebung nach Pehk und Lippmaa¹³
in 1-Adamantanderivaten, in ppm.

	X	NH ₂	OH	Br	Cl	F
$\Delta\delta^{\delta_a}$		+1.5	+2.3	+3.9	+3.1	+3.2

Dagegen sind in 2-substituierten Adamantanen die entsprechenden Tieffeldverschiebungen für X= Cl, Br kleiner, und man beobachtet ein entgegengesetztes Vorzeichen des δ_a -Effektes für X= OH, F und OCH₃.

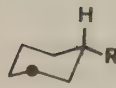
Tabelle 5 : δ_a -Effekte in 2-Adamantanderivaten, in ppm.

	X	OCH ₃	OH	F	Cl	Br	Ph	Me	SiMe ₃	SnMe ₃	SnPh ₃
$\Delta\delta^{\delta_a}$		-1.2	-1.1	-2.0	+0.5	+1.0	+1.4	+1.8	+3.5	+3.1	+2.9

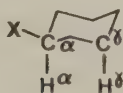
Die $\Delta\delta^{\delta_a}$ -Werte für X= OCH₃, OH und F sind negativ, wie Eliel et al. im Cyclohexanring gefunden haben. Die $\Delta\delta^{\delta_a}$ -Werte für Cl und Br sind schon positiv. Bei X=Me und Ph (ohne freie Elektronenpaare) sind diese Werte größer. Ähnliche Trends findet man für X=SiMe₃, SnMe₃, SnPh₃, nur daß die Werte noch weiter angestiegen sind. Kitching et al.¹⁴ haben auch Tieffeldverschiebungen an δ_{anti} -ständigen Kohlenstoffsignalen für R=CMe₃, SiMe₃, SnMe₃, GeMe₃ in Cyclohexanderivaten gefunden (Tabelle 6). Die Substituenten ohne freie Elektronenpaare können nicht nach dem hyperkonjugativen Mechanismus wirken; also findet man Entschirmung an C- δ_a .

Der Unterschied bei den 1- und 2-Adamantanderivaten liegt lediglich in der Anwesenheit des Wasserstoffatoms am α -Koh-

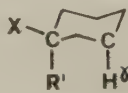
Tabelle 6 : Tieffeldverschiebung des C- γ_a -Signals nach Kitching et al.¹⁴, in ppm.

	R	CMe ₃	SiMe ₃	GeMe ₃	SnMe ₃	PbMe ₃
$\Delta\delta^{\gamma_a}$		+0.8	+1.25	+1.31	+1.98	+3.06

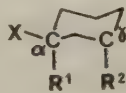
lenstoff in den 2-substituierten Adamantanen. In 1-substituierten Derivaten ist dagegen H- α durch R substituiert. Auch viele andere Autoren beobachteten, daß Substitution von H- α und (oder H- γ -Atomen) in allen Fällen zu einer paramagnetischen Verschiebung führt (Abb. 5)¹⁵⁻¹⁷



$\Delta\delta^{\gamma_a}$ negativ



$\Delta\delta^{\gamma_a}$ positiv



$\Delta\delta^{\gamma_a}$ positiv

a) Hochfeldverschiebung

b) Tieffeldverschiebung

Abb. 5 Hochfeld- und Tieffeldverschiebungen an C- γ_a -Signale.

Das bedeutet, daß die Anwesenheit von 1,3-diaxialen Wasserstoffatomen (H- α und H- γ) eine Abschirmung verursacht und oft entgegengesetzte Vorzeichen von $\Delta\delta^{\gamma_a}$ (Entschirmung) durch Substitution von H- α oder H- γ gegen Substituenten mit Zentralatom der zweiten Periode beobachtet werden. Diese Entschirmung $\Delta\delta^{\gamma_a}$ für Heterosubstituenten ist durch hyperkonjugative Wechselwirkungen nach Eliel-Modell (Abb. 4) erklärbar. Andere Autoren sind der Meinung, daß

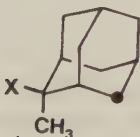
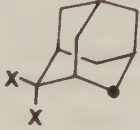
elektrische Feldeffekte¹⁸ für diese $\Delta\delta_a$ verantwortlich sind.

Die oben erwähnten Befunde basieren allerdings nur auf einer begrenzten Anzahl von experimentellen Daten, wobei H- α und H- γ durch CR, OR oder ein Halogenatom substituiert werden^{12b,17}. In der vorliegenden Arbeit ist das Adamantagerüst so substituiert, daß H- α und H- γ durch -OH, -OCH₃, -F, -Cl, -Br, -SiMe₃, -SnMe₃ ersetzt sind, um weitere experimentelle Daten bereitzustellen in Hinblick auf die gegenwärtige Kenntnis über die Effekte von Heterosubstituenten auf γ_a -ständige Kohlenstoffatome.

3.1.1 Typ A: Substitution des α -Wasserstoffatoms (H- α)

Erwartungsgemäß sind die entsprechenden $\Delta\delta_a$ -Werte von X= OH, Br bedeutend stärker positiv, wenn das α -Wasserstoffatom durch eine Methylgruppe substituiert ist. Das gleiche Ergebnis wird gefunden, wenn individuelle Substituenten X eines geminal disubstituierten Adamantans betrachtet werden (siehe Tabelle 7)¹⁹.

Tabelle 7 : $\Delta\delta_a$ -Werte in Abwesenheit von H- α
im Adamantangerüst, in ppm.

							
X	OH	Br	X	OCH ₃	F	Cl	Br
$\Delta\delta_a$	+3.7	+4.5	$\Delta\delta_a$	+2.4	+2.6	+3.8	+3.8

Offenbar ist die Vergrößerung der paramagnetischen Effekte für X=Cl und Br und die Vorzeichenumkehr für X=OCH₃ und F

nahezu unabhängig von der Natur der Atome oder Gruppen, die das H- α -Atom ersetzen.

3.1.2 Typ B: Substitution des axialen γ -Wasserstoff-
atoms (H- γ).

Die untersuchten Verbindungen dieses Typs und ihre $\Delta\delta\gamma_a$ -Werte sind in Tabelle 8 zusammengefaßt:

Tabelle 8 zeigt deutlich, daß Ersatz von axialem γ -Wasserstoffatom durch eine CH_3 -, F- und OH-Gruppe zu einem Verschwinden des diamagnetischen Beitrags der $\Delta\delta\gamma_a$ -Werte von X=OH und F am C-4-Signal führt, während die $\Delta\delta\gamma_a$ -Werte am C-9-Signal noch immer negativ sind. Dies bestätigt die offenbar generelle Gültigkeit der Vorzeichenumkehrung des γ -Effektes¹⁹ auch für andere Elemente der zweiten Periode (nämlich F); bisher waren nur die Effekte für Sauerstoffs substituenten gemessen worden¹⁷.

Bei weniger elektronegativen Substituenten (Cl, Br, I) sind die beiden γ_a -Effekte ungefähr gleich, wogegen sie sich in silylierten und stannylierten Derivaten genau umgekehrt wie bei X=OH und F verhalten. Offenbar gibt es für diesen Effekt eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Elektro-negativität von X, wie Abb. 6 zeigt.

Eine physikalische Erklärung kann dafür z. Zt. noch nicht gegeben werden.

Bei Substituenten Y=Cl oder Br ist ein weiterer Effekt zu bemerken: In diesem Fall schirmen die Substituenten X=OH und F das C-4-Atom ab, obwohl keine axiale γ -H-Atome vorhanden sind. Das geht soweit, daß bei Y=Br die Substituenten OH und F das substituierte C-4 stärker als das unsubstituierte C-9 abschirmen (" Δ " < 0).

Dieser diamagnetische Beitrag zum γ_a -Effekt des Substituenten X beschränkt sich nicht nur auf die Substituenten der zweiten Periode (X=OH, F), sondern tritt auch in

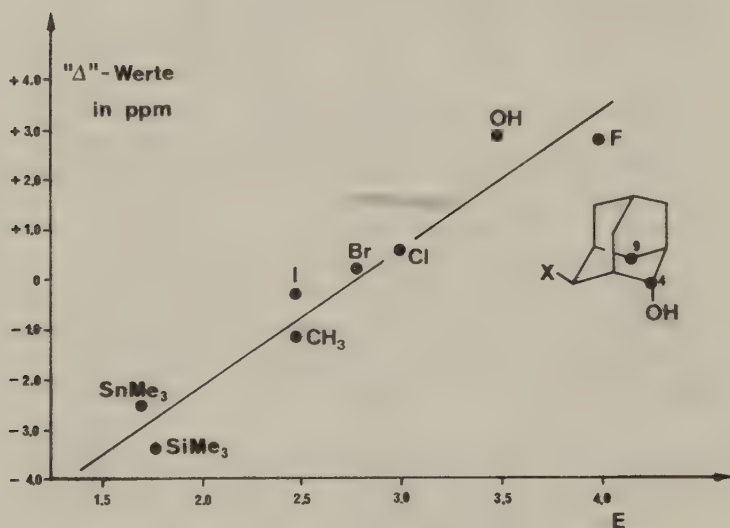
Tabelle 8 : γ_a -Effekte von X auf C-4 (oberer Wert) und C-9 (unterer Wert);
Klammerwerte sind die Differenzen ^a, in ppm.



	CH ₃	F	OH	Cl	Br	SnMe ₃	SiMe ₃
OH	+1.0 -0.3 (+1.3)	+1.0 -0.9 (+1.9)	+1.6 -1.3 (+2.9)	-0.1 -0.5 (-0.4)	-1.4 -0.5 (-0.9)	-2.9 -0.9 (-2.0)	+0.3 -0.6 (+0.9)
F	+1.4 -0.9 (+2.3)	+0.9 -1.8 (+2.7)	+1.3 -1.5 (+2.8)	-0.9 -1.2 (+0.3)	-2.8 -1.0 (-1.8)	-	-
Cl	-	-	+1.3 +0.8 (+0.5)	-0.2 +0.8 (-1.0)	-	-	-
Br	-	-	+1.5 +1.3 (+0.2)	-	-1.4 +1.5 (-2.9)	-	-
I	-	-	+1.0 +1.3 (-0.3)	-	-	-	-
CH ₃	-	-	+0.8 +1.9 (-1.1)	-	-	-	-
SiMe ₃	-	-	+0.1 +3.5 (-3.4)	+1.4 +3.0 (-1.6)	-	-	-
SnMe ₃	-	-	+0.5 +3.0 (-2.5)	-	-	+3.5 +3.1 (+0.4)	-

^a: $\Delta^a = \Delta \delta \gamma_a(C-4) - \Delta \delta \gamma_a(C-9)$

Abb. 6 Abhängigkeit der γ -anti-Effekte von der Elektro-
negativität²⁰ der Zentralelemente von X



Verbindungen mit Substituenten $X=Cl, Br$ auf. Beim Dibromderivat ist er (" Δ ") etwa -3.0 ppm. Tatsächlich ist dieser negative γ_a -Effekt (-1.4 ppm) an C-4 für ein sekundäres Bromid in der praktisch idealen antiperiplanaren Konformation ungewöhnlich. Als Ursache für diesen "Schwerhalogenatom-Effekt" kann man sich Dipolwechselwirkungen (Linearer Elektrischer Feldeffekt, LEF)¹⁸ vorstellen, weil durch eine Polarisierung der leicht polarisierbaren $C\delta-Br$ -Bindung das $C\delta$ -Atom im Gegensatz zur Anwesenheit einer $C\delta-H$ -Bindung

elektronenreicher wird (Abb. 7).

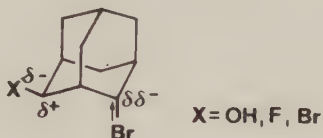


Abb. 7 Linearer Elektrischer Feldeffekt (LEF) des $\text{C}^\alpha\text{-X}$ -Dipols auf die $\text{C}^\delta\text{-Br}$ -Bindung.

Diese Interpretation wird durch zwei weitere Befunde unterstützt:

a. Im Vergleich zum entsprechenden Hydroxyderivat ist $\Delta\delta^\delta_a$ für C-4 in 75 stärker positiv, d.h. das Chloratom verändert diesen Substituenteneffekt in umgekehrter Weise als es bei den Effekten der Substituenten OH, F, Cl und Br der Fall ist.

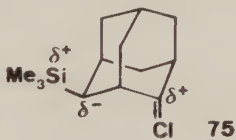


Abb. 8 Linearer elektrischer Feldeffekt (LEF) des $\text{C}^\alpha\text{-SiMe}_3$ -Dipols auf die $\text{C}^\delta\text{-Cl}$ -Bindung

Dies wird dadurch verständlich, daß man im Lichte der Interpretation durch einen linearen elektrischen Feldeffekt (LEF)¹⁸ annehmen muß, daß die C-4-Cl -Bindung wegen des elektro-positiven Si in der Abb. 8 bezeichneten Weise polarisiert wird.

b. Bei den fluorierten Derivaten besteht zwischen der Differenz der $\Delta\delta^\delta_a$ -Werte und der longitudinalen Polari-

sierbarkeit²¹ der C-Y-Bindung eine annähernd lineare Korrelation (Abb. 9).

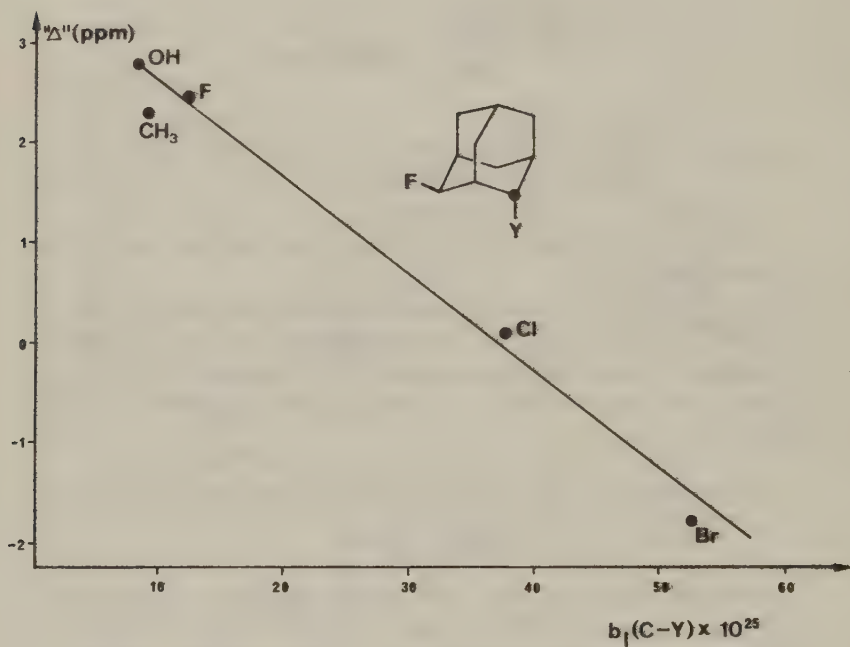


Abb. 9 : Lineare Korrelation zwischen Δ'' für X=F und den Bindungspolarisierbarkeiten der C-Y-Bindungen (Y=OH, F, CH₃, Cl, Br)²¹.

Zusammenfassend kann man folgendes feststellen:

1. Es gibt einen Beitrag zum γ_a -Effekt eines Substituenten X, wenn das axiale H-Atom an C δ durch Y=CH₃, OH oder F ersetzt wird. Dieser Beitrag ist stark von der Elektro-negativität abhängig und kann positiv (X=OH, F), wenig ausgeprägt (X=CH₃, Cl, Br, I) oder negativ (X=SiMe₃, SnMe₃) sein. Eine physikalische Ursache ist bisher nicht bekannt.
2. Zusätzlich gibt es einen weiteren Beitrag, der durch Po-larisation des C-Y-Bindung (LEF-Effekt der C-X-Dipols) hervorgerufen wird, der den ersten durchaus überkompen-sieren kann.

Die Richtung, in die sich ein γ_a -Effekt bei Ersatz des axialen γ -H verändert, hängt also in sehr viel kompli-zierterer Weise von der Struktur des untersuchten Mo-leküls ab, als noch vor kurzem angenommen wurde^{17,19}. Diese Erkenntnisse konnten erst aus den Ergebnissen der Messungen silylierter und stannylierter Adamantane ab-geleitet werden.

3.2 Diskussion der Nichtadditivitäten von Substituenteneffekten (Δ) bei den 4^e-substituierten Adamantanderivaten

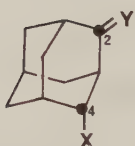
3.2.1 Typ A: Verbindungen mit doppelt gebundenem Substituenten Y an C-2

3.2.1a Δ -Werte an C-2 und C-4

Die Nichtadditivitäten der Substituenteneffekte (NAE) an C-2 und C-4 in den hier untersuchten Verbindungen sind in Tabelle 9 angegeben. Bei den 2-substituierten 4^e-Fluor-adamantanderivaten beobachtet man nennenswerte Nichtadditivitäten von $\Delta = -1.9$ bis -5.3 . Das bedeutet, daß die beobachteten Kerne C-2 und C-4 stärker abgeschirmt sind als man nach der Additivitätsregel erwarten sollte. Dagegen sind die Δ -Werte bei den silylierten und stannylierten Adamantanderivaten sehr klein (0 bis -2); die meisten liegen praktisch bei Null (Δ -Werte unter $|1|$ sind nicht interpretationsfähig).

Wenn für 4^e-substituierte Adamantanone die Δ -Werte der Signale von C-4 gegen die von C-2 aufgetragen werden, findet man zwei verschiedene Typen von Substituenten (Abb. 10): In der ersten Gruppe (a) liegen die Substituenten mit freien Elektronenpaaren, und der Datenpunkt für X=F befindet sich erwartungsgemäß unter ihnen. In der zweiten Gruppe (b) liegen die Datenpunkte von Kohlenstoffsubstituenten ohne freie Elektronenpaare am Zentralatom (C). Die Δ -Werte für X=SiMe₃ und SnMe₃ gehören eindeutig zu dieser Gruppe.

Tabelle 9: Nichtadditivitäten der Substituenteneffekte (Δ) bei disubstituierten Adamantanderivaten mit einem einfach (an C-4) und einem doppelt (an C-2) gebundenen Substituenten, in ppm.



		C-2	C-4
<u>30</u>	X=F, Y=O	-1.9	-4.8
<u>36</u>	X=F, Y=S	-2.4	-5.3
<u>34</u>	X=F, Y=C $\begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{CN} \end{smallmatrix}$	-3.5	-5.3
<u>32</u>	X=F, Y=CH ₂	-2.5	-2.8
<u>38</u>	X=F, Y=NOCH ₃ (anti)	-2.2	-3.3
<u>39</u>	X=F, Y=NOCH ₃ (syn)	-*	-3.3
<u>59</u>	X=SiMe ₃ , Y=O	-2.0	0.0
<u>70</u>	X=SiMe ₃ , Y=C $\begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{CN} \end{smallmatrix}$	-1.3	+1.7 (+0.4)
<u>83</u>	X=SnMe ₃ , Y=O	-1.4	-1.0
<u>84</u>	X=SnMe ₃ , Y=C $\begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{CN} \end{smallmatrix}$	-0.7	-0.1 (+0.3)
<u>79</u>	X=SnMe ₃ , Y=CH ₂	-1.3	-0.5 (+0.4)

* Signal konnte nicht einwandfrei zugeordnet werden.

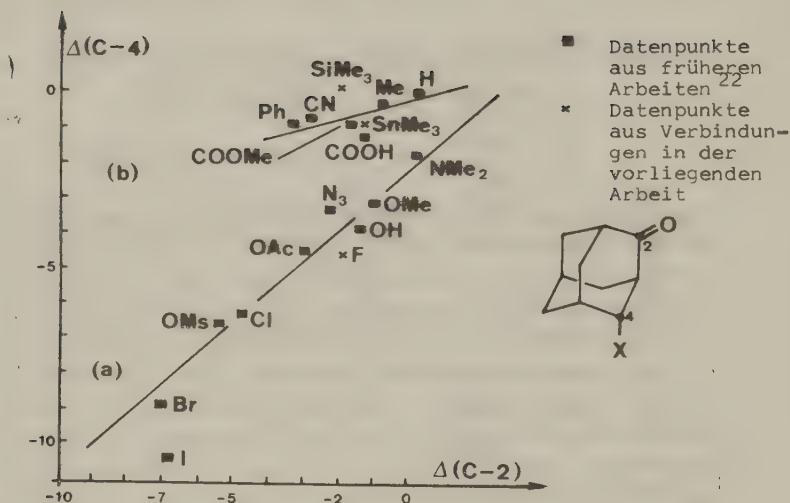
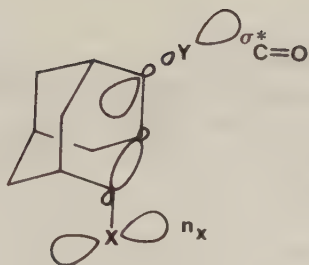


Abb. 10 Δ -Werte der Signale an C-2 und C-4 in 4^E-substituierten Adamantanonen

Eine gute Korrelation ($r=0.969$) innerhalb der ersten Gruppe (a) läßt erkennen, daß die Nichtadditivitäten an den C-2- und C-4-Signalen durch die gegenseitigen Beeinflussungen der beiden Substituenten (X und C=O) hervorgerufen wurden, die auf eine $n \sigma^*$ -Wechselwirkung zurückgeführt wurde^{22,23}:



In der zweiten Kategorie (b) sind die Δ -Werte an C-4-Signalen nur sehr klein (ca. 1 ppm), während diejenigen an C=O mit zunehmender Anisotropie der Substituenten bis zu -3.5 (für X=Ph) ansteigen. Das bedeutet, daß in dieser Gruppe der Substituent X einseitig auf die Carbonylgruppe wirkt. Diese Beeinflussung ist wohl auf die Anisotropie und damit verbundene Feldeffekte der Substituenten X zurückzuführen.

In ähnlicher Weise findet man entsprechende Substituenteneinflüsse bei den Verbindungen mit anderen doppelt gebundenen Substituenten Y= CH_2 , C $\begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix}$, NOCH₃, S etc.) für X=F, SiMe₃, SnMe₃ (Tabelle 9).

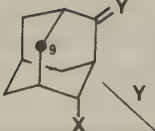
Diese Befunde widersprechen eindeutig dem kürzlich publizierten Interpretationsvorschlag²⁴, demzufolge die NAE dieser Verbindungen auf elektrische Feldeffekte (Polarisation der C=O-Doppelbindung aufgrund eines linearen elektrischen Feldeffektes¹⁸ des C⁴-X-Dipols). Nach dieser Deutung der NAE wäre nämlich genau der umgekehrte Trend für C-2 zu erwarten.

3.2.1b Δ -Werte an C-9

Tabelle 10 zeigt die NAE an C-9 für die Adamantanderivate. Um deren physikalische Ursache zu ergründen, wurden in Abb.

11 die γ_a -Effekte einiger ausgewählter Substituenten X in 4^e-substituierten Adamantanonen gegen ihre Elektronegativität aufgetragen. Diese Werte stellen also die Summe der entsprechenden γ_a -Effekte aus 2-X-Adamantanen und den NAE an C-9 der Ketone dar.

Tabelle 10: Δ -Werte an C-9 bei disubstituierten Adamantanderivaten mit doppelt gebundenem Substituenten Y, in ppm

	C=O	C $\begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{CN} \end{smallmatrix}$	CH ₂	NOCH ₃ (anti)	NOCH ₃ (syn)	S
X = F	-6.3	-4.0	-2.4	-3.0	-2.2	-5.3
X = SiMe ₃	+1.5	+2.0	- ^a	- ^b	- ^b	- ^b
X = SnMe ₃	+2.2	+2.8	+0.4	- ^b	- ^b	- ^b

^a Die Signale konnten nicht einwandfrei zugeordnet werden.

^b Diese Verbindungen wurden noch nicht synthetisiert.

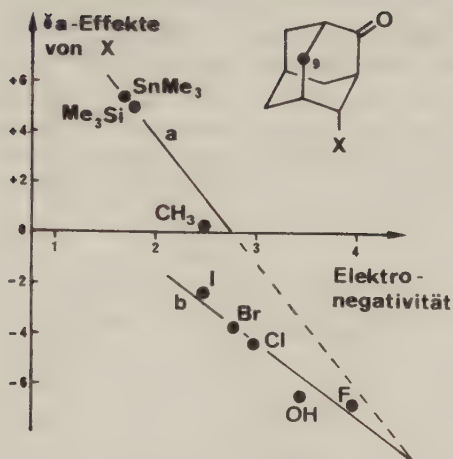


Abb. 11 σ_a -Effekte von X auf C-9 in 4^e-substituierten Adamantanonen gegen die Elektronegativität²⁰ der Zentralelemente von X.

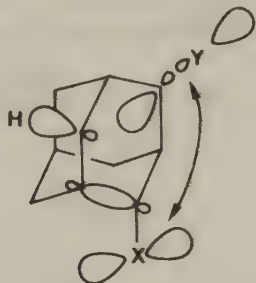
(Diese $\Delta\sigma_a$ -Werte enthalten die NAE für C-9)

Die Abb. 11 zeigt deutlich, daß die σ_a -Effekte von X auf C-9 in zwei Gruppen zerfallen:

- Substituenten ohne freie Elektronenpaare
- Heterosubstituenten mit freien Elektronenpaaren.

Für die beiden Gruppen findet man eine deutliche, aber verschiedene Abhängigkeit von der Elektronegativität. Dieses läßt sich im Licht früherer Interpretationen²³ folgendermaßen erklären: Zusätzlich zu einem generellen NAE an C-9, der alle Substituenten X entsprechend ihrer Elektronegativitäten betrifft (Gerade(a) mit extrapoliertem, gestrichelten Teil) kommt für die Substituenten mit freiem Elektronenpaar

(Gruppe b) ein zusätzlicher diamagnetischer Beitrag aus der $n \sigma^*$ -Wechselwirkung mit der Carbonylgruppe, der umso größer wird, je stärker die Wechselwirkung ist, d.h. je größer die NAE an C-2 und C-4 sind. D.h. der durch das freie Elektronenpaar induzierte Beitrag zum γ_a -Effekt von X auf C-9 ist durch diese Wechselwirkung verkleinert worden:



Diese Ergebnisse bestätigen also die frühere Auffassung²³, daß es einen deutlichen diamagnetischen Beitrag zur NAE an C-9 bei Substituenten mit freien Elektronenpaaren gibt, der aus der hier diskutierten Substituentenwechselwirkung stammt.

Über die Natur des durch Gerade (a) in Abb. 11 repräsentierten generellen Beitrags zur NAE an C-9 kann zur Zeit noch keine sichere Auskunft gegeben werden. Die starke Abhängigkeit von der Elektronegativität läßt vermuten, daß dieser Beitrag mit dem Mechanismus des γ_a -Effektes selbst zusammenhängt, d.h. ihn moduliert. Über die Natur dieses Mechanismus wird in der Literatur noch kontrovers diskutiert.

Es sollte noch erwähnt werden, daß auch die in Abb. 11 dargestellten Befunde einer Interpretation aufgrund elektrischer Feldeffekte¹⁸ widersprechen.

3.2.2 Typ B: Verbindungen mit einfach gebundenem Substituenten Y an C-2(2^e,4^e-Disubstituierte Verbindungen)

Bei den fluorierten Adamantanderivaten sind alle Nichtadditivitäten wie bei anderen heterosubstituierten Derivaten negativ (Tab. 11).

Tabelle 11: Δ -Werte an C-2, C-4 und C-9 bei den 2^e,4^e-disubstituierten Adamantanderivaten, in ppm



The diagram shows the Adamantane cage structure with three specific carbon atoms labeled: C-2 (top right), C-4 (bottom right), and C-9 (middle left). Substituent Y is attached to C-2, and substituent X is attached to C-4. The table below provides the Δ values for various X and Y combinations at these positions.

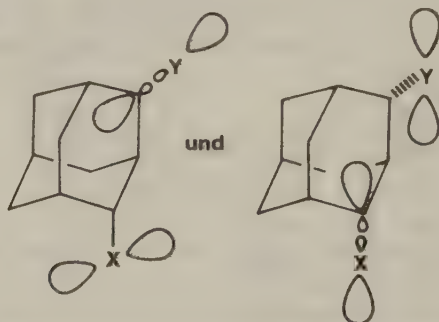
X/Y	C-2	C-4	C-9
OH/OH ^a	-0.1	-0.1	-2.2
OH/Cl ^a	-1.6	-2.3	-2.3
OH/Br ^a	-1.9	-3.7	-2.2
F/OH	-0.8	-0.9	-2.9
F/Cl	-3.3	-2.7	-2.8
F/Br	-5.1	-3.4	-2.7
F/F	-2.1	-2.1	- ^b
Cl/Cl ^a	-4.0	-4.0	-2.2
Br/Br ^a	-6.7	-6.7	-1.8
I/I ^a	-9.3	-9.3	-0.8

^a: Δ -Werte sind der Lit.25 entnommen.

^b: Wegen Überlappung konnte das Signal nicht zugeordnet werden.

Vergleicht man die Δ -Werte mit denen aus analogen Verbindungen ($X=OH, Cl, Br, I^{25}$) so beobachtet man die folgenden Trends:

- a) Die Nichtadditivitäten an C-2 und C-4 sind von den Substituenten Y und X abhängig: Δ -Werte nehmen immer zu mit zunehmender Größe von Y und X d.h. eine gegenseitige Beeinflussung beider Substituenten bestimmt die Nichtadditivitäten an C-2 und C-4. Dies ist analog zu den Adamantanonen (Abschnitt 3.2.1). Auch hier kann man eine σ^* -Wechselwirkung - diesmal jedoch in beide Richtungen formulieren:



- b) Die NAE an C-9 werden weitgehend von dem elektronegativeren der Substituenten X bzw. Y bestimmt (siehe Tab. 12)

Tabelle 12 : Δ -Werte an C-9 bei den $2^e, 4^e$ -disubstituierten Adamantanderivaten, in ppm.

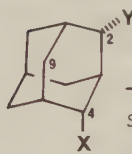
X \ Y				
	F	OH	Cl	Br
F	- ^a	-2.9	-2.8	-2.7
Br	-2.7	-2.2	- ^b	-1.8

^a: Dieses Signal konnte nicht zweifelsfrei identifiziert werden.

^b: Diese Verbindung wurde noch nicht synthetisiert.

Bei den Verbindungen mit Substituenten ohne freies Elektronenpaar sind die Nichtadditivitäten erwartungsgemäß alle sehr klein (siehe Tabelle 13). Es sei darauf hingewiesen, daß hier die Nichtadditivitäten für C-9 praktisch null sind.

Tabelle 13: Δ -Werte an C-2, C-4 und C-9, in ppm.



X/Y	C-2	C-4	C-9
SiMe ₃ /OH	-1.4	- ^a	+0.1
SiMe ₃ /Cl	+0.5	-0.5	+0.2
SiMe ₃ /Br	+0.2	+0.9	+0.3
SiMe ₃ /SiMe ₃	+0.2	+0.2	- ^a
SnMe ₃ /OH	-1.3	-1.6	0.0
SnMe ₃ /SnMe ₃	+0.9	+0.9	+0.3

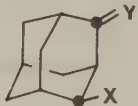
^a wegen Überlappung konnten die Signale nicht sicher zugeordnet werden.

3.2.3 Diskussion der Nichtadditivitäten von Substituenteneffekten bei 4^a-substituierten Adamantanderivaten

3.2.3a Verbindungen mit doppelt gebundenem Substituenten Y

Bei 4^a-Fluor-2-adamantanon-, -thion, sowie den entsprechenden 2-Dicyanomethylen-, 2-Methylen- und anti-2-methoxyimino-Adamantanen beobachtet man ebenfalls Nichtadditivitäten an C-2 und C-4, dagegen wird keine Nichtadditivität an C-9 gefunden (Tabelle 14).

Tabelle 14: Δ -Werte an C-2 und C-4, in ppm.

		C-2	C-4
<u>31</u>	X=F, Y=O	+3.7	-1.3
<u>37</u>	X=F, Y=S	+3.8	-0.5
<u>35</u>	X=F, Y=C $\begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{CN} \end{smallmatrix}$	+2.1	-1.1
<u>33</u>	X=F, Y=CH ₂	+0.9	-1.7
<u>40</u>	X=F, Y=NOCH ₃ (anti)	+2.3	-1.2
<u>59</u>	X=SiMe ₃ , Y=O	+9.3	+0.8

Alle gefundenen Δ -Werte an C-2 sind positiv, im Gegensatz dazu sind sie an C-4 negativ. Für Substituenten ohne freies Elektronenpaar sind auch diese positiv. Diese Trends stimmen mit denen in analogen Derivaten überein²³.

In Abb.12 sind die Δ -Werte für C-2 und C-4 bei verschiedenen Y und X gegeneinander aufgetragen. Für ein bestimmtes Y ist die Reihenfolge von links unten nach rechts oben. Es zeigen sich folgende Befunde:

- Verschiedene Substituenten an C-2 (Y) haben nicht so großen Einfluß auf die Größe der Δ -Werte für C-2 und C-4 wie im Fall der äquatorial substituierten Adamantane.
- Die Nichtadditivitäten steigen mit zunehmender Masse der 4^a-Substituenten (X) innerhalb einer Gruppe des Periodensystems:



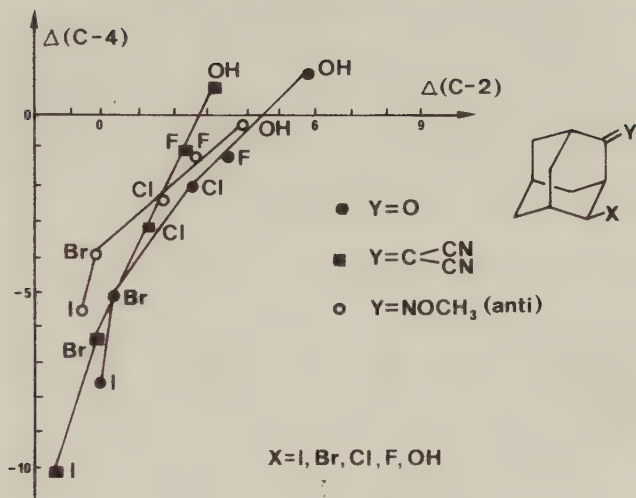


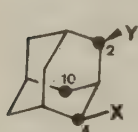
Abb. 12 : $\Delta(C-4)$ gegen $\Delta(C-2)$ bei 4^a-substituierten Adamantanderivaten

Das bedeutet, daß vermutlich direkte sterische Wechselwirkungen zwischen den Substituenten X und Y die Nichtadditivitäten an C-2 und C-4 verursachen.

3.2.3b 2^a,4^a-Disubstituierte Adamantanderivate

Die Nichtadditivitäten an C-2, C-4 und C-10 in 2^a,4^a-disubstituierten Adamantanen sind in Tabelle 15 zusammengestellt. Man sieht deutlich, daß die Δ -Werte für C-2 bei 2^a-Hydroxy-4^a-halogenadamantanen von der Art der Halogenatome praktisch unabhängig sind, d.h. die Δ -Werte sind weitgehend invariant für alle Halogenide (+6.9, +7.7, +7.2 ppm).

Tabelle 15: Δ -Werte an C-2, C-4 und C-10, in ppm.



X/Y	C-2	C-4	C-10
F/OH	+6.9	+9.6	- ^a
Cl/OH ^b	+7.7	+5.6	+0.8
Br/OH ^b	+7.2	+3.0	+1.5
F/CH ₃	+6.2	+3.1	+0.4
F/F	+5.6	+5.6	+1.7
Cl/Cl ^b	+1.5	+1.5	+1.1
Br/Br ^b	-1.7	-1.7	+1.8
SiMe ₃ /OH	+2.4	+3.6	-0.7
SnMe ₃ /OH	+0.4	+0.8	-1.1
Me/OH ^b	+8.0	+6.6	-0.2

a: Signal konnte nicht eindeutig zugeordnet werden.

b: Die Δ -Werte dieser Verbindungen wurden Lit. 26 entnommen.

Dagegen nehmen die Nichtadditivitäten für C-4 mit zunehmender Masse X ab: F > Cl > Br. Mit anderen Worten, die Δ -Werte an C-4 nehmen mit steigender Elektronegativität von X zu. Es handelt sich um diaxiale Substituentenwechselwirkung: In

einer C-Br-Bindung ist Brom relativ weit entfernt im Vergleich zu Fluor in einer C-F-Bindung. Maximale Wechselwirkung bei Fluorderivaten verstärken das Auftreten der Nichtadditivität an C-4.

Bei den Dihalogenderivaten ist die Wechselwirkung der beiden axialen Substituenten mit einer diamagnetischen Veränderung der Δ -Werte verbunden und wird umso stärker, desto größer die Substituenten werden: F/F +5.6, Cl/Cl: +1.5, Br/Br: -1.7 ppm.

Vergleicht man die Nichtadditivitäten an C-2 und C-4 bei 2^a-Hydroxy-4^a-methyladamantan (119) mit denen der 4^a-Trimethylsilyl- und 4^a-Trimethylstannyl-adamantanole (68 und 87), findet man eine Verkleinerung des paramagnetischen Beitrags d.h. je größer bzw. elektropositiver Y wird, desto weniger paramagnetische Verschiebung wird beobachtet. Zusammenfassend kann man sagen, daß die paramagnetischen Nichtadditivitäten in folgender Reihenfolge abnehmen:



Da C-10 in antiperiplanarer Stellung zu beiden Substituenten ist, findet man bei einigen Derivaten geringfügige positive Nichtadditivitäten.

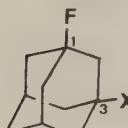
3.3 Diskussion der Kohlenstoff-Fluor-Kopplungskonstanten (ⁿJ_{CF})

Da die direkte Kopplungskonstante mit dem Produkt der s-Charaktere der beiden koppelnden Kerne korreliert ($^1J_{CX} \sim s_C s_X$), sollten $^1J_{C2C11}$ und $^1J_{C11H11}$ der an C-11 ¹³C-markierten Methylenadamantane die Polarisierung der Doppelbindung widerspiegeln. Die gemessene Kopplungskonstante von 4^e-substituierten Methylenadamantanen (C-11 zu ca. 10% ¹³C-markiert)

zeigen aber nur sehr kleine Veränderungen der Kopplungskonstante²³. $^1J_{C_2C_{11}}$: 72.1-72.9 Hz; $^1J_{C_{11}H_{11}}$: 154.5-156.6 Hz. Vermutlich ist die Polarisierung der Doppelbindung durch Heterosubstituenten zu klein, um die Kopplungskonstante zu verändern.

Maciel et al.^{15a} fanden für $^1J_{CF}$ in 2-Fluoradamantan 171 Hz, und später erhielt Duddeck²⁶ für die gleiche Kopplung 178.4 Hz. In 4^e-Fluoradamantanon dagegen hatte sich die entsprechende Kopplung auf 187.4 Hz erhöht²⁶. Ähnliche Veränderungen berichteten auch Pincock et al.^{15b} für die $^1J_{C_4F}$ -Werte in 3-substituierten 1-Fluoradamantanen (Tabelle 16). Diese Autoren haben auch über Nichtadditivitätseffekte der Substituenten an C-1, C-3 und C-5-Signalen berichtet.

Tabelle 16: Veränderungen der $^1J_{CF}$ -Werte in 3 substituierten 1-Fluoradamantanen, in Hz (Lit.^{15b}).

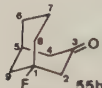
	X	H	F	Cl	Br
	$^1J_{CF}$	184	188	188.5	188.7

Es sollte also im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht werden, ob C-F-Kopplungskonstanten mit NAE korrelieren, d.h. ob sie als Parameter für die in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Wechselwirkungen dienen können.

3.3.1 Typ A: ^{13}C - ^{19}F -Kopplungskonstanten der 2-substituierten 4^e-Fluoradamantanderivate.

In Tab. 17 sind die C-F-Kopplungskonstanten der 2-substituierten 4^e-Fluoradamantanderivate angegeben. Man erkennt die folgenden Trends:

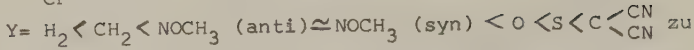
Tabelle 17 : Die ^{13}C - ^{19}F -Kopplungskonstanten der 2-substituierten 4^e-Fluoradamantan-derivate, $^n\text{J}_{\text{CF}}$ ($\pm 0.2 - 0.3$) in Hz.

	$^1J_{CF}$	$^2J_{CF}$		$^3J_{CF}$			
Y=H ₂	178.8	17.8		8.9			
	<u>C-4</u>	<u>C-3</u>	<u>C-5</u>	<u>C-2</u>	<u>C-9</u>		
<u>30</u> Y=O	187.4	19.2	18.4	9.9	9.8		
<u>36</u> Y=S	189.1	20.6	18.5	8.5	8.5		
<u>34</u> Y= 	190.4	24.4	18.5	9.2	8.3		
<u>32</u> Y=CH ₂	183.4	19.8	17.9	9.4	8.0		
<u>38</u> Y=NOCH ₃ (anti)	185.3	21.7	18.3	- ^a	9.8		
<u>39</u> Y=NOCH ₃ (syn)	185.6	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a		
<u>44</u> Y= 	180.3	17.8	18.2	11.4	10.5		
<u>45</u> Y= 	175.5	18.0	18-19 [■]	9.8	9.2		
<u>48</u> Y= 	184.1	19.5	18.1	11.2	10.3		
<u>49</u> Y= 	176.8	20.5	18.1	9.8	9.3		
<u>50</u> Y= 	184.6	19.5	18-19 [■]	10.7	9.8		
<u>51</u> Y= 	176.9	21.0	18.0	9.6	9.2		
<u>54</u> Y= 	182.0	17-19	17-19 [■]	12.5	- ^a		
<u>52</u> Y= 	179.4	19.5	1.5	9.9	1.5		
<u>41</u> Y= 	179.0	17 [■]	17-18	8.3	9.5		
<u>42</u> Y= 	175.8	19.8	17-18 [■]	9.5	9.3		
	<u>C-1</u>	C-2	C-9	C-8	C-3	C-5	C-7
55b	181.5	21.2	17.4	20.8	13.7	10.5	11.1

^a: Wegen Überlappung konnten die Signale nicht eindeutig zugeordnet werden,

[■]: Ungenaue Bestimmung wegen der Signalüberlappung

a) $^1J_{CF}$ nimmt in der Reihenfolge



b) Bei den 2^e,4^e-F-disubstituierten Derivaten tritt ebenfalls eine Vergrößerung von $^1J_{CF}$ mit der Zunahme der Masse der Substituenten auf:

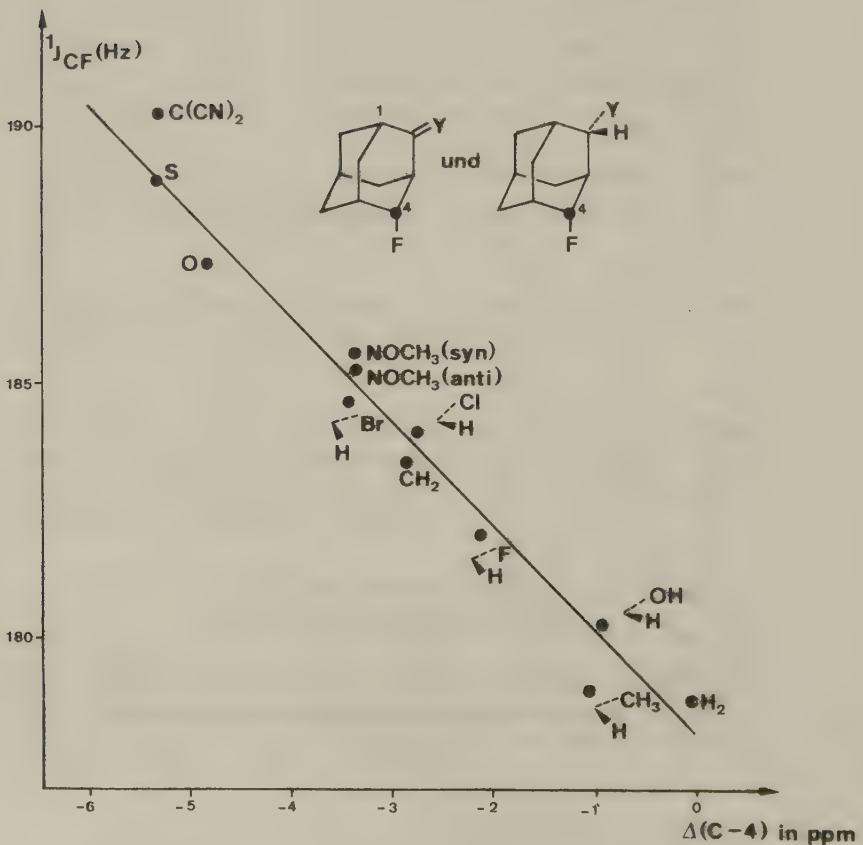
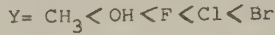
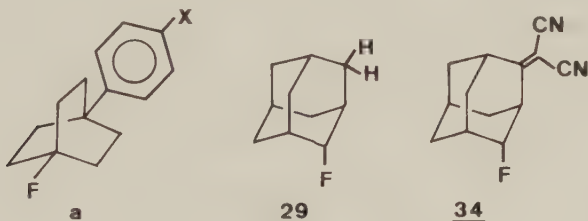


Abb. 13 : Nichtadditivitäten an C-4 gegen $^1J_{C^4F}$

In Abb. 13 sind die $^1J_{CF}$ gegen die Δ -Werte für C-4 bei diesen Verbindungen aufgetragen. Man findet eine sehr gute Korrelation ($r = 0.983$), die Variation von $^1J_{CF}$ liegt im Bereich von etwa 12 Hz. Man kann deshalb wohl davon ausgehen, daß die direkte Kopplung ($^1J_{CF}$) ebenso wie Δ (C-4) ein Parameter für die hyperkonjugative Substituentenwechselwirkung (n σ^* , s. Abschnitt 3.2.1) ist ²⁷.

Bei 2^a-substituierten 4^e-Fluoradamantanen verändern sich dagegen die $^1J_{CF}$ -Werte praktisch nicht (175.8-176.9 Hz). Dies widerlegt die kürzlich geäußerte Vermutung ²⁸, daß die oben beschriebenen Variationen von $^1J_{CF}$ (Abb. 13) auf elektrische Feldeffekte zurückzuführen seien, denn auf der Basis dieser Erklärung ist nicht einzusehen, daß im Falle der 2^a-substituierten Derivate dann keine nennenswerten Veränderungen an $^1J_{CF}$ zu beobachten sind. Adcock et al. ²⁸ berichteten in ihrer Publikation über Variationen von ^{19}F chemischen Verschiebungen in fluorierten 4-Phenylbicyclo[2.2.2]octanderivaten (a), die einen Bereich von ca. 1.2 ppm umfassen. Die entsprechenden Änderungen der $^1J_{CF}$ -Werte waren



ebenfalls äußerst klein (1.4 Hz). Beide korrelierten sie mit elektrischen Feldeffekten. In der vorliegenden Arbeit sind dagegen trotz des viel kleineren Abstandes der sich beeinflussenden Gruppen C=X (X=H₂ bzw. C $\begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \diagup \diagdown \\ \text{CN} \end{smallmatrix}$) und C-F die ^{19}F chemischen Verschiebungen von 2-Fluoradamantan (29) und 2-Dicyanomethylen-4^e-fluor-adamantan (34) nur um 0.3 ppm, die

$^1J_{CF}$ jedoch um mehr als 12 Hz verschieden. Es scheint daher ausgeschlossen, daß, wie von Adcock et al.²⁸ vermutet, in beiden Molekülsystemen die gleichen Wechselwirkungsmechanismen operieren sollen.

Vergleicht man die $^1J_{CF}$ -Werte in Tab. 16 mit denen von 3-substituierten 1-Fluoradamantanen^{15b}, so findet man den gleichen Trend, obwohl es sich hier um Brückenkopfverbindungen handelt. Die Vergrößerung von $^1J_{CF}$ in Anwesenheit von CO beschränkt sich nicht auf Adamantanderivate, beim Vergleich von 1-Fluorbicyclo[3.3.1]nonan (175,0 Hz) und 1-Fluorbicyclo[3.3.1]nonan-3-on (55 b, 181,5 Hz) findet man die gleiche Tendenz.

Die C-F-Kopplungskonstanten über zwei Bindungen ($^2J_{CF}$) können in zwei Gruppen unterteilt werden:

- a) $^2J_{CF}$ an C-5 sind relativ konstant (17-19 Hz)
- b) $^2J_{CF}$ an C-3, der zwischen den zwei substituierten Kohlenstoffatomen liegt, verändert sich von ca. 17 bis 24,4 Hz (bei $Y = \begin{smallmatrix} CN \\ \diagdown \\ CN \end{smallmatrix}$).

Die $^3J_{C^2F}$ an C-2 und C-9-Signal sind für die substituierten Fluoradamantane größer als bei der Verbindung mit $Y=H_2$. Es gibt keine Korrelation zwischen $^3J_{C^2F}$ - und Δ -Werten an C-2 (Abb. 14), und auch für $^3J_{C^9F}$ sind nur sehr grobe Korrelationen mit den Δ (C-9)-Werten zu erkennen (Abb. 15)

3.3.2 Typ B: ^{13}C - ^{19}F -Kopplungskonstante der 2-substituierten 4^a-Fluoradamantanderivaten

Die C-F-Kopplungskonstanten dieser Verbindungen sind in Tab. 18 zusammengefaßt. Die $^1J_{CF}$ -Werte nehmen in folgender Reihenfolge zu:

- a) $Y: H_2 < CH_2 < O < NOCH_3$ (anti) $< S < C \begin{smallmatrix} CN \\ \diagdown \\ CN \end{smallmatrix}$
- b) $Y: OH < CH_3 < F$

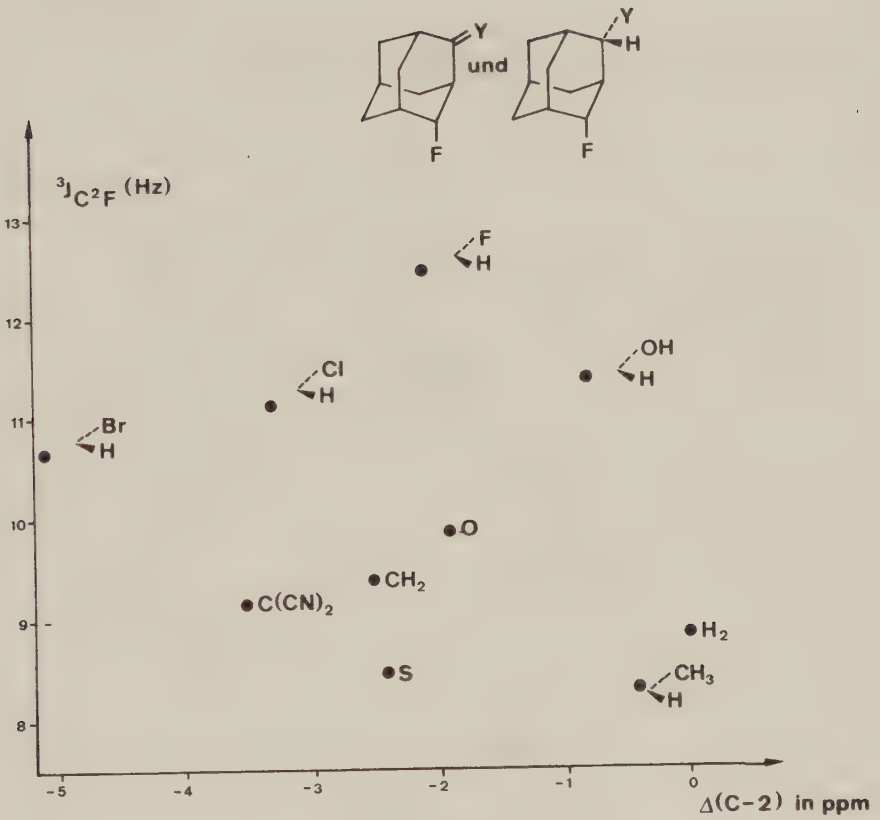


Abb.: 14 Nichtadditivitäten an C-2 gegen $^3J_{C^2F}$

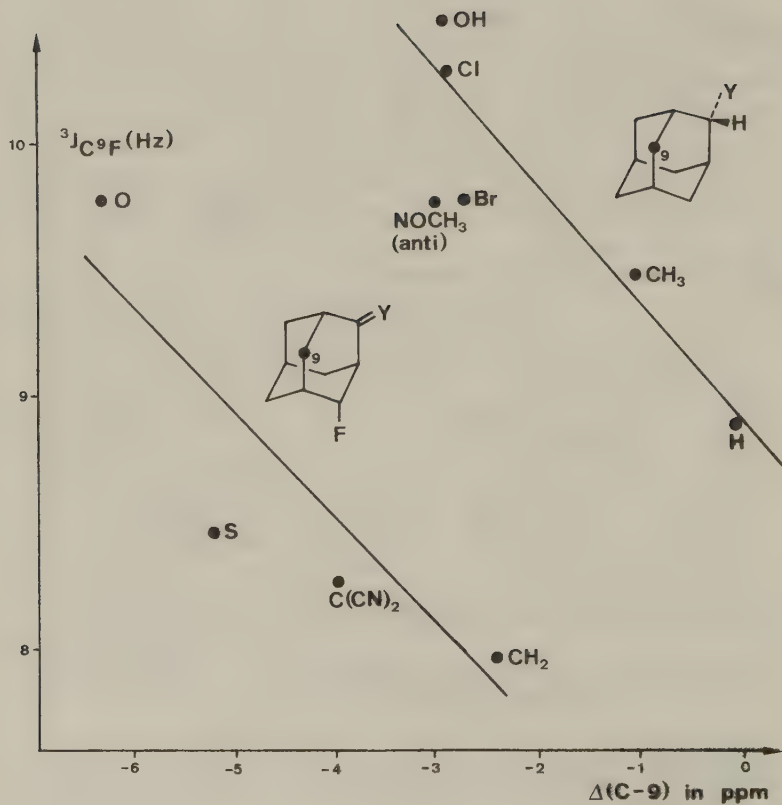
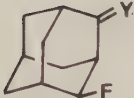


Abb. 15 : Nichtadditivitäten an C-9 gegen $^3J_{C^9F}$

Tabelle 18: ^{13}C - ^{19}F -Kopplungskonstanten der 2-substituierten 4^a-Fluoradamantanderivate, $^n\text{J}_{\text{CF}}$ (± 0.2 - 0.3) in Hz.

		$^1\text{J}_{\text{CF}}$	$^2\text{J}_{\text{CF}}$		$^3\text{J}_{\text{CF}}$		
		<u>C-4</u>	<u>C-3</u>	<u>C-5</u>	<u>C-6</u>	<u>C-10</u>	<u>C-2</u>
<u>33</u>	Y=CH ₂	180.7	18.9	17.7	8.9	8.2	< 1
<u>31</u>	Y=O	181.2	21.0	17.6	8.3	8.8	< 1
<u>37</u>	Y=S	183.4	19.6	17.4	8.4	7.6	< 1
<u>35</u>	Y=C $\begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{CN} \end{smallmatrix}$	185.0	18.7	20.0	8.1	7-8 ^a	< 1
<u>40</u>	Y=NOCH ₃ (anti)	183.1	19.1	- ^b	- ^b	- ^b	< 1
<u>47</u>	Y= $\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	179.5	16.8	17.5	8.81	8.0	< 1.1
<u>46</u>	Y= $\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	174.3	- ^b	17.7	- ^b	- ^b	< 1
<u>53</u>	Y= $\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{F} \end{smallmatrix}$	185.6 ^c	16.2	- ^b	4.7	8.6	< 1-2 ^c
<u>43</u>	Y= $\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	179.8	15.4	17.9	9.7	10.6	< 1

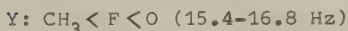
^a: Wegen Überlappung ungenaue Bestimmung

^b: Signale konnten nicht eindeutig zugeordnet werden.

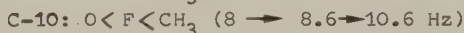
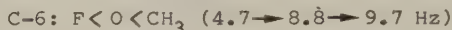
^c: Aus dem X-Teil eines ABX-Spektrums

Für die $^1J_{CF}$ findet man keine erkennbare Korrelation (wie bei Typ A) zwischen den Nichtadditivitäten (vermutlich durch sterische Wechselwirkung verursacht) und $^1J_{CF}$.

Die $^2J_{CF}$ an C-3 bei diesen Verbindungen sind etwas höher im Vergleich zu den äquatorialen Epimeren, wenn Y groß ist z. B.:



Dagegen sind die $^2J_{CF}$ an C-5 in etwa konstant (17.4-17.7 Hz) außer für $Y \neq C \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix}$ (20 Hz). Die $^3J_{CF}$ an C-6 und C-10 erreichen Werte von 8 bis 10.6 Hz. Für doppelt gebundene Substituenten sind sie in etwa konstant. Dagegen haben die $^3J_{CF}$ an C-6 und C-10 für $Y = F, O, CH_3$ folgende Reihenfolge:



$^3J_{CF}$ an C-6 für $Y = \begin{smallmatrix} F \\ \diagup \\ H \end{smallmatrix}$ (53) ist nur 4.7 Hz. Dagegen ist $^3J_{CF}$ an C-2 (δ_{gauche}) ungewöhnlich groß 1-2 Hz, obwohl normalerweise nur $^3J_{CF}$ unter 1 Hz gemessen werden.

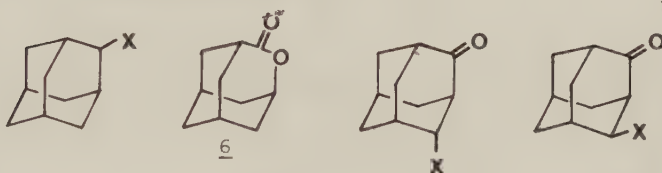
4. Synthesen der Modellverbindungen

4.1 Übersicht:

In Abbildung 16 sind die synthetisierten untersuchten Verbindungen angegeben

Abb. 16

a) Ausgangsverbindungen:



2: X = OH

3: X = Cl

4: X = Br

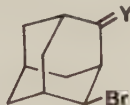
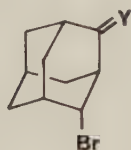
5: X = I

7: X = Br

9: X = OH

8: X = Br

10: X = OH



11: Y = CH₂

13: Y = C $\begin{matrix} \diagup \text{CN} \\ \diagdown \text{CN} \end{matrix}$

15: Y = $\begin{matrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{H} \end{matrix}$

16a: Y = $\begin{matrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{H} \end{matrix}$

16b: Y = $\begin{matrix} \diagup \text{OD} \\ \diagdown \text{H} \end{matrix}$

19: Y = $\begin{matrix} \diagup \text{Br} \\ \diagdown \text{H} \end{matrix}$

20: Y = $\begin{matrix} \diagup \text{Br} \\ \diagdown \text{H} \end{matrix}$

12: Y = CH₂

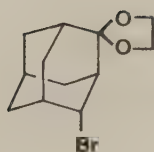
14: Y = C $\begin{matrix} \diagup \text{CN} \\ \diagdown \text{CN} \end{matrix}$

17: Y = $\begin{matrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{H} \end{matrix}$

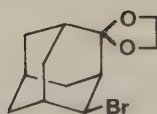
18: Y = $\begin{matrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{H} \end{matrix}$

21: Y = $\begin{matrix} \diagup \text{Br} \\ \diagdown \text{H} \end{matrix}$

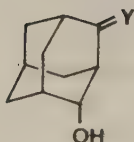
22: Y = $\begin{matrix} \diagup \text{Br} \\ \diagdown \text{H} \end{matrix}$



23

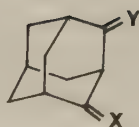


24



25: $Y = C \begin{matrix} \diagup CN \\ \diagdown CN \end{matrix}$

27: $Y = CH_2$



26: $Y = C \begin{matrix} \diagup CN \\ \diagdown CN \end{matrix}$

$X = \begin{matrix} \blacktriangle OH \\ \triangle H \end{matrix}$

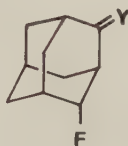
28: $Y = C \begin{matrix} \diagup CN \\ \diagdown CN \end{matrix}$

$X = O$

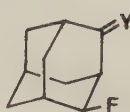
b) Fluorierte Adamantanderivate:



29



30: Y = O



31: Y = O

32: Y = CH₂

33: Y = CH₂

34: Y = C $\begin{matrix} \text{CN} \\ \text{CN} \end{matrix}$

35: Y = C $\begin{matrix} \text{CN} \\ \text{CN} \end{matrix}$

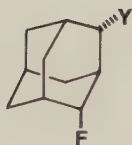
36: Y = S

37: Y = S

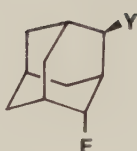
38: Y = NOCH₃
(anti)

40: Y = NOCH₃
(anti)

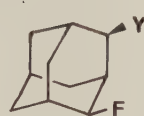
39: Y = NOCH₃
(syn)



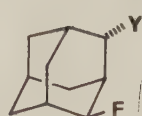
41: Y = CH₃



42: Y = CH₃



43: Y = CH₃



44: Y = OH

45: Y = OH

46: Y = OH

47: Y = OH

48: Y = Cl

49: Y = Cl

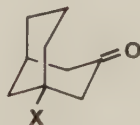
53: Y = F

50: Y = Br

51: Y = Br

54: Y = F

52: Y = F

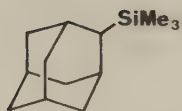


55

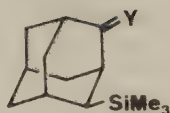
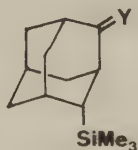
a: X = OH

b: X = F

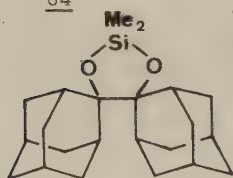
c) Silylierte Adamantanderivate:



56



64



65

59: Y = O

63: Y = OH
H

68: Y = H
OH

70: Y = C CN
CN

71: Y = CH₂

73: Y = Br
H

74: Y = Cl
H

75: Y = H
Cl

76: Y = SiMe₃
H

58: Y = O

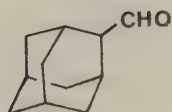
62: Y = OH
H

69: Y = H
OH

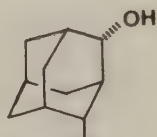
72: Y = CH₂

77: Y = H
SiMe₃

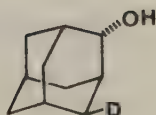
f) Sonstige Verbindungen



97



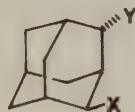
92



93



Y/X



X/Y

67: Me/OH

102: H/CH₃

103: H/Ph

104: H/OCH₃

105: H/CN

106: CH₃/Br

107: OCH₃/OCH₃

108: F/F

109: Cl/Cl

110: Br/Br

111: OH/CH₃

112: OH/OH

113: OH/Cl

114: OH/Br

115: Cl/OH

116: Cl/Cl

117: I/OH

118: CH₃/OH



X/Y

119: CH₃/OH

120: Cl/OH

X/Y

121: Cl/Cl

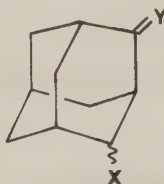
4.2 Syntheseplan

Heterosubstituierte Adamantanderivate und einige ähnliche Verbindungen, die als Modellverbindungen zur Ermittlung der Substituenteneffekte auf die ^{13}C -chemischen Verschiebungen in dieser Arbeit synthetisiert worden sind, lassen sich wie folgt zusammenfassen:

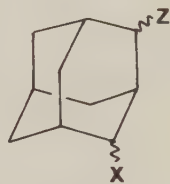
- (a) 2-substituierte Adamantane (Abb. 17)
- (b) 4-substituierte Adamantanderivate mit einem doppelt gebundenen Substituenten an C-2 und
- (c) 2,4-disubstituierte Adamantane.



$\text{X} = \text{F, Si Me}_3, \text{SnMe}_3, \text{SnPh}_3;$
(a)



$\text{Y} = \text{O, CH}_2, \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{CN} \end{smallmatrix};$ (b)



$\text{Z} = \text{Hal, OH, X}$
(c)

Abb.17 Heterosubstituierte Adamantanderivate zur Ermittlung der Substituenteneffekte

Es wurde versucht, diese Verbindungen aus entsprechenden Halogenderivaten durch Austausch des Halogens herzustellen (Abb.18). Die Bromderivate erwiesen sich als am besten anwendbar für diesen Zweck. Die Bromderivate, von denen die meisten schon bekannt sind, wurden aus käuflichem Adamantanon (1) über den üblichen Weg ^{23,26,29-32} in guten Ausbeuten erhalten.

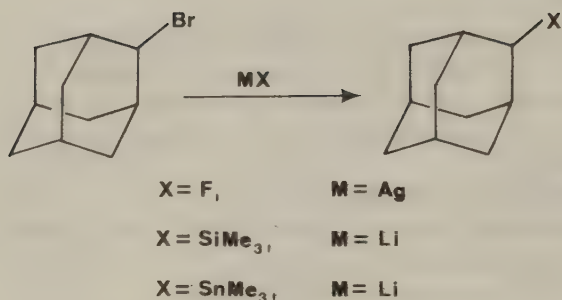
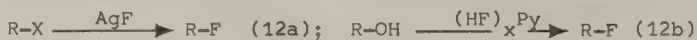


Abb. 18 Synthesewege zu den heterosubstituierten Adamantanen

4.3 Synthese der fluorierten Adamantanderivate

4.3.1 Allgemeines

Die Einführung von Fluoratomen in ein organisches Molekül mit Hilfe einer anorganischen, fluorhaltigen Substanz ist die Grundlage der Synthese von organischen Fluorverbindungen. In präparativer Hinsicht sind i) die leichte Zugänglichkeit des Ausgangsmaterials (Organohalogenide) ii) die Reaktionsfähigkeit der Fluorierungsmittel und iii) die Reaktionsapparaturen von besonderer Wichtigkeit. In diesem Zusammenhang erwiesen sich der Austausch der Halogenatome mit Silber(I)-fluorid und der Ersatz einer Hydroxygruppe durch Polyfluorwasserstoff/Pyridin als die günstigsten Methoden (Gleichung 12):



Durch Ersatz des Broms von Bromadamantan mit Silber(I)-fluorid oder mit Zink-fluorid^{33,34} in Cyclohexan resultiert

Fluoradamantan in mäßiger Ausbeute. Nach Snatzke und Eckhardt³⁵ führt die Umsetzung von Bromadamantanonen mit AgF in Chlorbenzol zu den 4-Fluoradamantanonen, wobei im wesentlichen eine Konfigurationsumkehr (S_N2) eintritt. Olah et al.³⁶ konnten Fluoradamantan in einer Ausbeute von 88% aus dem Adamantanol mit Polyfluorwasserstoff-Pyridin-Komplex in Gegenwart von Natriumfluorid erhalten (Abb. 19).

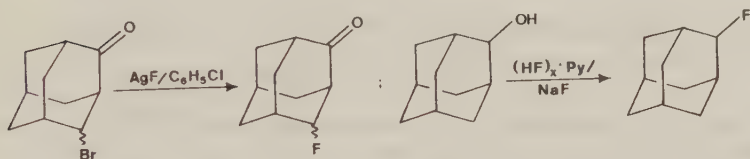
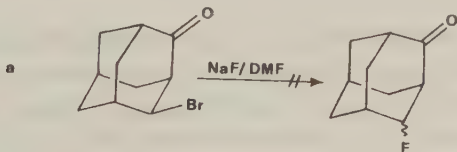


Abb. 19 Fluorierung am Adamantangerüst nach Snatzke und Eckhardt und Olah et al. (Lit. 35, 36).

Angesichts des hohen Preises des Silber(I)-fluorids wurde ein alternativer Weg mit Natriumfluorid in Dimethylformamid (DMF) unter Rückfluß versucht. Es wurde nur das Ausgangsmaterial isoliert. Nach der Arbeitsvorschrift von Olah et al.³⁶ wurden die 4-Hydroxy-adamantan-2-one (9 und 10) unter gleichen Reaktionsbedingungen (Raumtemperatur) und auch bei hoher Temperatur und längerer Reaktionszeit umgesetzt. Es erfolgte keine Reaktion.



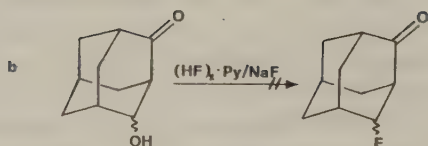


Abb. 20 Erfolgreiche Versuche zur Darstellung der fluorierten Adamantanderivate

Nach der Arbeitsvorschrift von Snatzke und Eckhardt³⁵ wurden die 4-Fluoradamantanone mit Silberfluorid hergestellt, aus denen andere Fluorderivate in dieser Reihe auf üblichem Wege synthetisiert wurden. Olah's Methode wurde auch für die Darstellung von 2,4-Difluoradamantan angewandt. Im allgemeinen waren die Ausbeuten fluorierter Adamantanderivate gering, weil die Produkte sehr flüchtig sind.

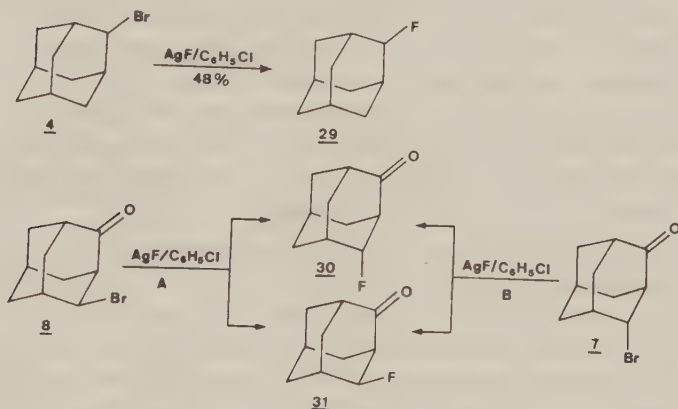
4.3.2 2-Fluoradamantan (29):

Nach demselben Verfahren³⁵ wurde 2-Fluoradamantan (29) durch kräftiges Rühren des 2-Bromadamantans (4) und Erhitzen auf 120°C in trockenem Chlorbenzol im Dunkeln mit vierfacher Menge des Silber(I)-fluorids erhalten, wobei auch etwas 2-Adamantanol (2) entstand. Die Ausbeute betrug 48%.

4.3.3 4-Fluoradamantanone und entsprechende Derivate

Setzt man unter analogen Reaktionsbedingungen 4^a-Bromadamantan-2-on (8) mit AgF um, so erhält man ein Gemisch von 4^e-Fluoradamantanon (30) und 4^a-Fluoradamantanon (31)

und ein wenig 4-Hydroxy-2-adamantanone (9 und 10). Die beiden Epimeren (30 und 31) wurden säulenchromatographisch (PE/Ac = 20:1) getrennt; die Gesamtausbeute betrug ca. 79%, wobei das Verhältnis von 4^e- zu 4^a-Keton ca. 4:1 war (Abb. 21, Weg A). Ein Gemisch der beiden Epimeren wurde durch analogen Umsatz von 7 mit AgF erhalten (Abb. 20, Weg B). Das Verhältnis von axialem Epimer (31) zu äquatorialem Epimer (30) war 3:2 mit einer Gesamtausbeute von 82% (Abb. 21).



Weg A: 4^e:4^a = 4:1 (79%)

Weg B: 4^e:4^a = 2:3 (82%)

Abb. 21 Synthese des Fluoradamantans (29) und der 4-Fluor-2-adamantanone (30, 31) mit $\text{AgF}/\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ³⁵

Weitere Fluorderivate in dieser Reihe wurden aus den 4-Fluor-2-adamantanonen (30 und 31) durch die bekannten Reaktionen der Carbonylgruppe synthetisiert, die in Abb. 22 zusammen-

mengefaßt sind:

4^e-Fluor-2-methylenadamantan (32) und 4^a-Fluor-2-methylenadamantan (33) wurden durch Wittig-Reaktion der entsprechenden Ketone (30 und 31) mit Methyltriphenylphosphoniumiodid in absolutem Tetrahydrofuran und n-Butyllithium unter Argon hergestellt. Die Ausbeuten waren nur 46% bzw. 31.5%.

2-Dicyanomethylen-4^e-fluor-adamantan (34) und 2-Dicyanomethylen-4^a-fluor-adamantan (35) wurden durch Knoevenagel-Reaktion³¹ mit einem Überschuß Malodinitril in Benzol unter Piperidin-Katalyse aus den entsprechenden Fluorketonen synthetisiert. In beiden Fällen enthielten die Rohprodukte eine kleine Menge Ausgangsverbindung und die beiden Produkte (34 und 35) wurden säulenchromatographisch gereinigt. Sie sind gut kristallisierende Substanzen. Die Ausbeuten an 34 und 35 waren 94% bzw. 71%.

Die Umsetzung von 30 mit Diphosphorpentasulfid³² in Pyridin unter starkem Rühren bei 90°C ergab 4^e-Fluor-adamantan-2-thion (36) in 67% iger Ausbeute. Dagegen erhält man bei der analogen Umsetzung von 31 mit P₄S₁₀ ein Gemisch von Ausgangsverbindung und 4^a-Fluor-adamantan-2-thion (37). Die Ausbeute an 37 betrug ca. 39%. Unter hohen Temperaturen (100°C) und längerer Reaktionszeit (45 Stunden) konnte 37 in einer Ausbeute von 51% erhalten werden. Es ist das einzige Beispiel der 4^a-Halogenadamantan-2-thion-Serie. Die beiden Produkte fielen als rotes Öl an. Da Thioketone an der Luft unter Lichteinwirkung langsam di- oder trimerisieren, wurden die Produkte über eine schnell laufende Säule gereinigt und unter Argon im Kühlschrank aufbewahrt²³.

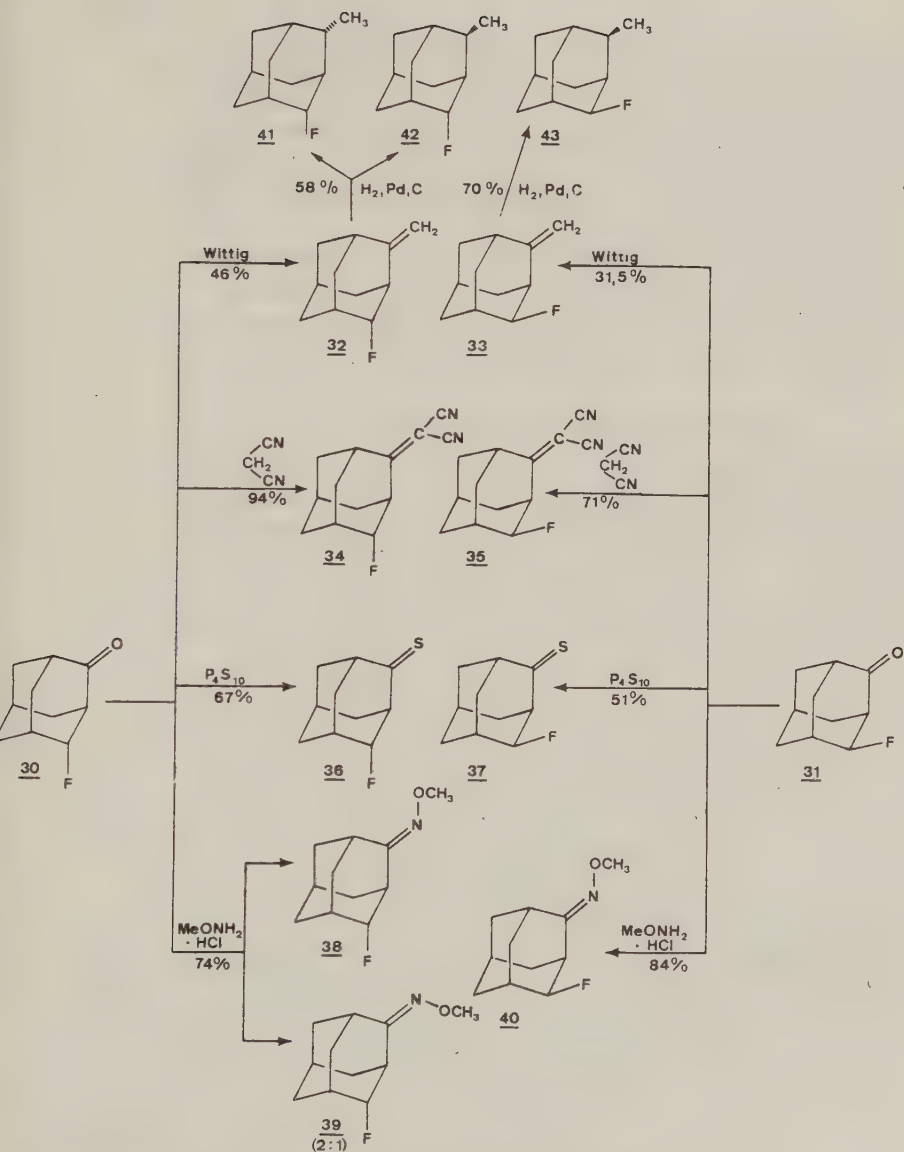


Abb. 22: Synthesewege zu den 4-Fluor-adamantanderivaten mit einem doppelt gebundenen Substituenten an C-2 durch die Reaktion der Carbonylgruppe.

Die Darstellung der 4-Fluor-methoximinoadamantane erfolgte nach bekannter Vorschrift²³ durch Reaktion der Ketone mit Methoxyaminohydrochlorid³⁷. Erwartungsgemäß wurde ein Gemisch von syn- und anti-Isomeren (38 und 39) im Verhältnis ca. 2:1 bei der Umsetzung von 30 erhalten. Die Umsetzung von 31 lieferte dagegen ausschließlich das anti-Isomere (40). Die Ausbeuten betrugen ca. 84%.

Die syn- und anti-Isomeren wurden durch Fertigsäulen mühevoll abgetrennt, wobei das anti-Isomere zuerst eluiert wurde. Die beiden Isomeren konnten mit Hilfe von ¹H-NMR und ¹³C-NMR-Spektroskopie identifiziert werden.

4.3.4 2-substituierte 4-Fluor-adamantane

Die katalytische Hydrierung von 32 lieferte ein Gemisch von 4^e-Fluor-2-methyladamantanen (41 und 42) in 57,5% iger Ausbeute. Die beiden Epimeren waren nicht trennbar, aber sie konnten über ihre ¹³C-NMR-Spektren leicht identifiziert werden. Das Verhältnis zwischen 42 und 41 war ca. 3:2. 4^a-Fluor-2^a-methyladamantan (43) wurde von 33 durch Hydrierung in einer Ausbeute von 70% erhalten (siehe Abb.22).

Da Fragmentierungen²⁶ während der Reduktion von 4-Halogenenadamantan-2-onen mit Lithiumalanat in Ether oder Natriumborhydrid in Ethanol eintreten, erwies sich eine Lösung von Zinkborhydrid in absolutem Ether (wenig basisch) als geeignetes Reduktionsreagenz. Auf diese Weise ergab die Reduktion der Fluor-Ketone (30 und 31) in Tetrahydrofuran (THF) mit Zinkborhydrid in Ether unter Rückfluß die entsprechenden 2-Hydroxy-4-fluor-adamantane. Aus 30 wurde erwartungsgemäß ein Gemisch von 2^e-Hydroxy- und 2^a-Hydroxy-4^e-fluoradamantan (44 bzw. 45) und wenig Ausgangsketon erhalten. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Fertigsäule, PE/Ac 100:3) gereinigt, aber die Trennung der beiden Epimeren blieb ohne Erfolg wegen ihrer sehr ähnlichen

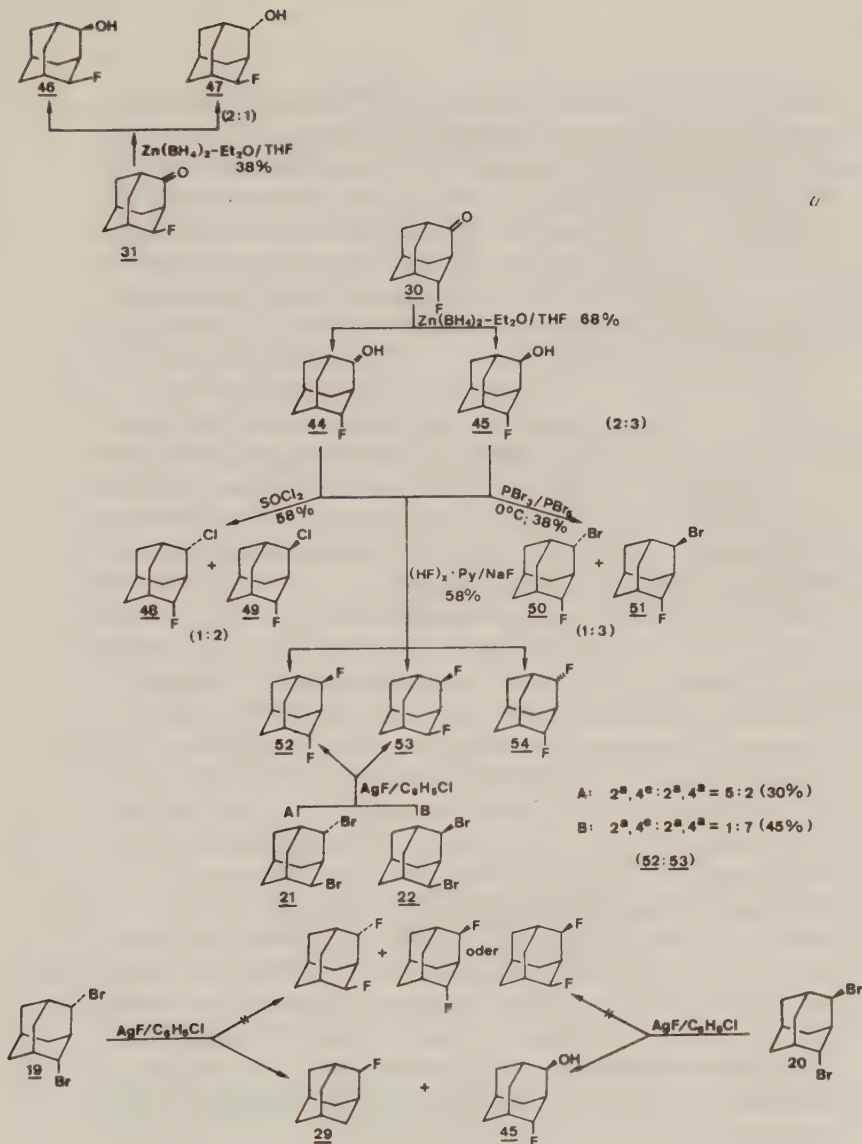


Abb. 23 Synthese der 2-substituierten 4-Fluoradamantane

Polarität. Die Produkte konnten durch ^{13}C -Signale leicht identifiziert werden. Das Verhältnis zwischen 44 und 45 war ca. 2:3 und die Gesamtausbeute betrug 68%. Bei der analogen Behandlung wurden 2^a-Hydroxy-4^a-fluoradamantan (46) und 2^e-Hydroxy-4^a-fluoradamantan (47) mit einer Gesamtausbeute von 38% erhalten. Die beiden Epimeren wurden chromatographisch (Fertigsäule PE/Ac 100:3) getrennt, wobei das axiale Epimer (46) zuerst eluiert wurde. Das Verhältnis von 46 zu 47 war etwa 2:1 (Abb. 23).

Die Herstellung von 2^e-Chlor-4^e-fluoradamantan (48) und 2^a-Chlor-4^e-fluoradamantan (49) gelang durch die Umsetzung aus dem Gemisch der 4^e-Fluoradamantanole (44 und 45) mit Thionylchlorid unter Rückfluß. Die beiden Epimeren wurden säulenchromatographisch getrennt, das axiale Chlorfluoradamantan (49) zuerst eluiert. Die Gesamtausbeute von 58% wurde im Verhältnis ca. 1:2 erhalten.

Das Gemisch der 4^e-Fluoradamantanole (44 und 45) ergab ein Gemisch von 2^e-Brom-4^e-fluoradamantan (50) und 2^a-Brom-4^e-fluoradamantan (51) durch die Behandlung mit Phosphortribromid in Gegenwart von Phosphorpentabromid²⁶ bei 0°C. Die beiden Produkte wurden chromatographisch getrennt, und die Gesamtausbeute war nur 38% im Verhältnis ca. 1:3.

Fluorierung von 2^e,4^a-Dibromadamantan (21) mit AgF ergab ein Gemisch von 2^a,4^e-Difluoradamantan (52) und 2^a,4^a-Difluoradamantan (53) sowie ein Gemisch entsprechender 4-Fluoradamantanole (Abb.23, Weg A). Die Produkte wurden leicht durch Fertigsäule getrennt, und 2^a,4^e-Difluoradamantan (52) zuerst eluiert. Die Nebenprodukte, die wahrscheinlich durch Einfluß von Feuchtigkeit entstanden sind, waren ein Gemisch von 44, 45 und 47 (nach DC und ^{13}C -Spektren). Da die Difluoradamantane sehr flüchtig sind, betrug die Gesamtausbeute nur 30%, 52 und 53 wurden im Verhältnis 5:2 erhalten.

Diese beiden Difluoradamantane (52 und 53) wurden auch durch den Umsatz von 2^a,4^a-Dibromadamantan (22) mit Silberfluorid im Verhältnis ca. 7:1 erhalten (Abb. 23, Weg B) und die Gesamtausbeute war 45%. Vorsichtiges Eindampfen im großen Kolben bei möglichst niedriger Temperatur erhöhte die Ausbeute.

Läßt man 19 und 20 mit AgF in analoger Weise reagieren, so erhält man erstaunlicherweise 2-Fluoradamantan (29) und 2^a-Hydroxy-4^e-fluoradamantan (45), aber keine der erwünschten Difluoradamantane.

Als ein alternativer Weg zur Fluorierung wurde Fluorwasserstoff-Pyridin-Komplex in Gegenwart von NaF verwendet. Vierstündiges Rühren der Fluoradamantanole (44 und 45) mit dem Reagenz bei Raumtemperatur ergab ein Gemisch von 52, 53 und 2^e,4^e-Difluoradamantan (54) mit einer Gesamtausbeute von 58%. 52 wurde rein, 53 und 54 nur als Gemisch erhalten. Die Identifizierung von 54 war durch ¹³C-NMR-Spektren möglich.

Bei der analogen Umsetzung von 55a mit (HF)_xPy/NaF wurde 1-Fluor-bicyclo [3.3.1] nonan-3-on (55b) in einer Ausbeute von 78% erhalten.

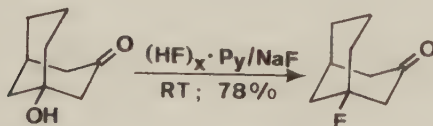


Abb.24 Synthese von 55b nach Olah et al.³⁶

Die Verbindung (55b) wurde für einen Vergleich der Kopplungskonstanten $^nJ_{CF}$ mit den entsprechenden Werten der Adamantanverbindungen synthetisiert.

4.4 Synthese der Trimethylsilyl-adamantanderivate

4.4.1 Allgemeines

Obwohl die Chemie der Adamantanverbindungen mit Nichtmetallsubstituenten intensiv erforscht wurde, waren solche mit Metallsubstituenten bis 1965 gar nicht bekannt. Alle bekannten Reaktionen des Adamantans sind entweder nucleophile oder radikalische Substitutionen³⁸. Während nucleophile Substitutionen an Adamantan zur Bildung von Kationen (trotz sterischer Hinderung!) am tertiären Kohlenstoff führen kann, tritt kaum Anionen-Bildung ein. Nach einigen erfolglosen Versuchen³⁹ wurde 1-Adamantyllithium zum ersten Mal von Lansbury und Sidler⁴⁰ im Jahre 1965 durch den Metall-Halogen-Austausch (Li/I) synthetisiert.

Studien zur Synthese von Adamantan-Strukturen mit IVA-Elementen⁴¹ (Si, Ge, Sn), besonders mit Silizium, begannen 1970. Diese Verbindungen, die meistens Brückenkopf-Derivate sind, können in zwei Hauptkategorien unterteilt werden:

- Verbindungen, in denen IVA Elemente in das Adamantangerüst eingebaut sind (Abb. 25) und
- Verbindungen, bei denen die IVA-Elemente nicht im Adamantangerüst eingebaut sind:



M = Si, Ge, Sn

Abb. 25 : Adamantan-Strukturen mit IV A Elementen

Da die Wurtz-Synthese zur Herstellung unsymmetrischer Tetraorgano-silane überwiegend auf Arylhalogenide beschränkt ist, blieb der erste Versuch⁴² für die Synthese von 1-Trimethylsilyl-adamantan durch die Reaktion von 1-Bromadamantan mit Natrium und Trimethylchlorsilan in siedendem Cyclohexan erfolglos. Roberts⁴² hat nur 1,1'-Biadamantan und Hexamethyldisilan als Kupplungsprodukte isoliert. Die Bildung dieser Produkte erbringt den Nachweis, daß die Wurtz-Reaktion radikalisch verläuft, und dieses Ergebnis stimmt mit der außergewöhnlichen Stabilität von 1-Adamantyl-Radikalen⁴³ überein.

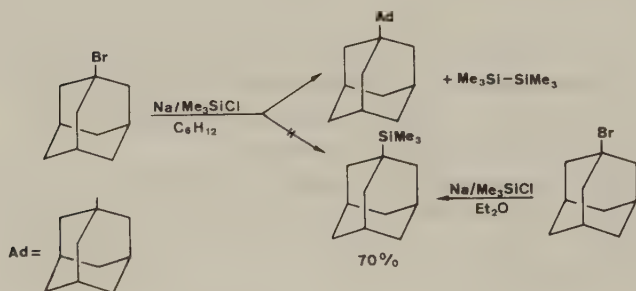
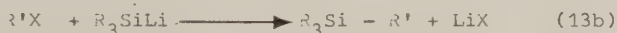
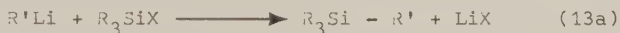


Abb. 26 : Silylierung am Adamantangerüst durch Wurtz-Reaktion (Lit. 44)

Die Titelverbindung mit einer Ausbeute von 70% wurde von Uschchenko⁴⁴ durch die Wurtz-Reaktion in Ether synthetisiert (Abb. 26). Dagegen weisen Mironov et al.⁴⁵ darauf hin, daß die Titelverbindung durch die Wittig-Reaktion mit Anwendung von Natrium und Lithium in sehr geringer Ausbeute (1-2%) erhalten wurde.

Auf dem anderen Weg erfolgte die Silylierung durch die Reaktion zwischen 1-Adamantyltrichlorsilan und Methylolithium⁴⁶. In neuer Zeit ist die Titelverbindung durch eine mehrstufige Reaktion synthetisiert worden⁴⁷.

Wegen der Nachteile (Nebenprodukte) und kontroversen Ergebnisse der Wurtz-Reaktion schien es daher lohnend, einen einfachen alternativen Weg zu suchen, welcher die Silylierung durch nur leicht zugängliche Chemikalien ermöglicht. Für diesen Zweck wurde die Gilman-Synthese⁴⁸ mit Organolithium-Verbindung (Gleichung 13) angewendet:



X = Cl, Br

4.4.2 2-Trimethylsilyl-adamantan (56)

Aus vorliegenden Literaturangaben⁴⁹ ist es bekannt, daß 2-Adamantyllithium durch den Halogen-Metall-Austausch mittels tert.-Butyllithium in Ether in einer guten Ausbeute darstellbar ist. Angesichts des hohen Preises von tert.-Butyllithium wurde metallisches Lithium angewendet, um 2-Adamantyllithium zu erzeugen. Die Reaktion von 2-Bromadamantan (4) mit Lithium-Schnitzeln in THF bei 0°C erzeugte 2-Adamantyllithium, das unmittelbar nach Herstellung mit Trimethylchlorsilan weiter umgesetzt wurde. Einstündiges Rühren bei 0°C ergab ein Gemisch von 2-Trimethylsilyladamantan (56) und 2,2'-Biadamantan (57). Da die Bildung vom Kopplungsprodukt (57) temperaturabhängig ist, wurde die Reaktion bei niedriger Temperatur durchgeführt, und Me₃SiCl wurde mit einer Suspension von Lithium in THF vorgelegt und 2-Bromadamantan (4) langsam zugetropft. Trotzdem gelang es nicht, 57 völlig zu vermeiden. Während 2-Trimethylsilyl-adamantan (56) und 2,2'-

Biadamantan (57) säulenchromatographisch nicht getrennt werden konnten, löste Umkristallisierung des Biadamantans mit Aceton aus dem Gemisch das Problem partiell.

Bei Umsetzungen mit organischen Halogeniden wirkt reines Lithium nur sehr träge oder gar nicht. Eine gewisse Verunreinigung ist nötig. Dieser Effekt läßt sich durch zahlreiche Beispiele belegen. Dubois et al.⁵⁰ teilten mit, daß nur bei Verwendung von überschüssigem Lithium mit 2% Natrium-Gehalt nach Reinigung der Oberfläche durch kräftiges Rühren mit gebrochenem Glas 1- bzw. 2-Adamantyl-lithium gebildet wurde. Zur Aktivierung der Oberfläche wie in der Grignard-Reaktion wurde Lithium vor der Umsetzung mit 2 Tropfen Brom 1/2 Std. gerührt. Durch diese Vorbehandlung wird die Oberfläche der Lithium-Schnitzel silbrig. Die Reaktion mit 2-Bromadamantan auch bei tiefer Temperatur rasch in Gang. Auf diese Weise vorbehandeltes Lithium ergab bei der Umsetzung von 2-Bromadamantan (4) mit Me_3SiCl bei -15°C 2-Trimethylsilyladamantan (56) in einer Ausbeute von 51% mit einer Spur von 57, dessen Identifizierung durch ^{13}C -NMR-Signale leicht möglich war (Abb. 27a).

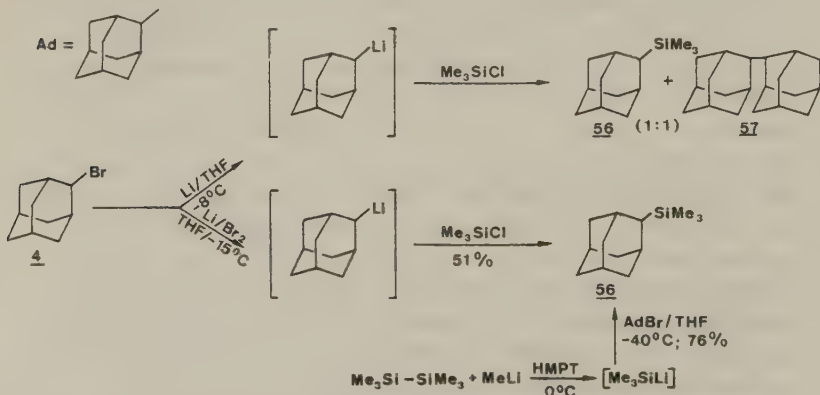


Abb. 27 Synthese des 2-Trimethylsilyladamantans (56) durch 2-Adamantyllithium (a) und Trimethylsilyllithium (b)

Die extreme Reaktionsfähigkeit von Silyl-Anionen⁵¹, die sich in den letzten Jahren als synthetisch nützlich erwiesen hat, erlaubte auch die Silylierung von 2-Bromadamantan. Nach Arbeitsvorschrift von W.C. Still⁵² wurde Trimethylsilyllithium in Hexamethylphosphorsäuretriamid bei 0°C durch die Reaktion von Hexamethyldisilan mit Methyllithium hergestellt und die direkte Behandlung mit 2-Bromadamantan (4) in THF bei -40°C ergab ein Gemisch von 2-Trimethylsilyl-adamantan (56) und Ausgangsmaterial. Reines Produkt mit einer Ausbeute von ca. 76% wurde mit Hilfe von Säulenchromatographie (PE als mobile Phase) erhalten (Abb. 27b).

4.4.3 Synthese der 4-Trimethylsilyl-adamantan-2-one und entsprechende Derivate

Die Behandlung von Me_3SiLi mit 4-Bromadamantanone (7 und 8) resultierte ein Gemisch von 4-Trimethylsilyl-adamantan-2-onen (58 und 59). Mehrere silylierte Produkte könnten wegen ihrer schlechten Isolierbarkeit nicht identifiziert werden (Abb. 28a).

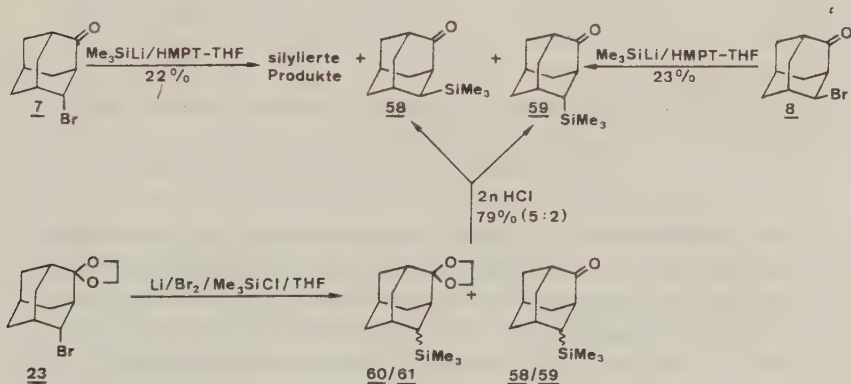


Abb. 28a: Synthesewege zu den silylierten Ketonen (58 und 59) aus 7, 8 und 23.

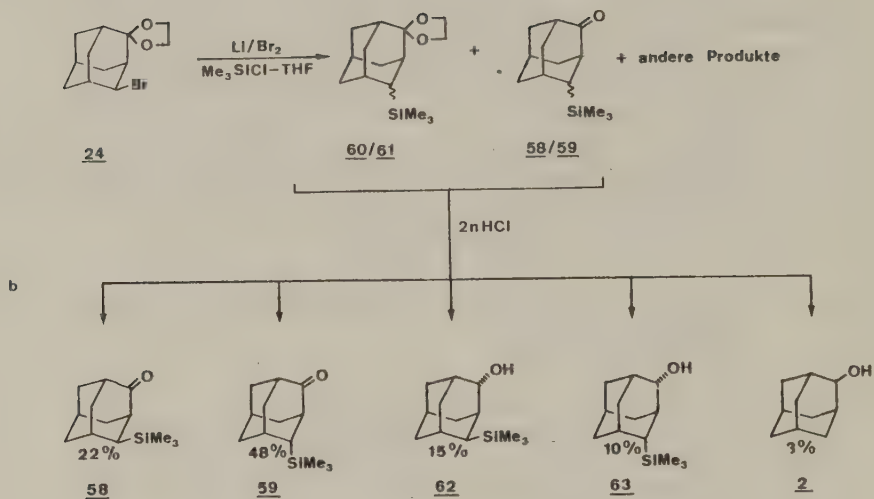
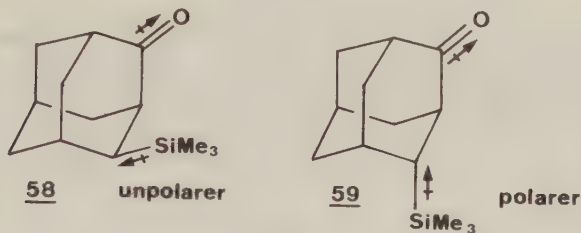


Abb. 28b: Synthesewege zu den silylierten Ketonen und Alkoholen (**58**, **59**, **62**, **63**) aus **24**.

Die Umsetzung von 4^e-Brom-2-adamantanacetal (**23**) mit $\text{Li}/\text{Br}_2/\text{Me}_3\text{SiCl}$ in THF ergab ein Gemisch von **58** und **59** und entsprechenden silylierten Adamantanacetalen (**60-61**). Hydrolysiert man das Rohprodukt durch $2n\text{HCl}$ unter Rückfluß, so erhält man ein Gemisch von 4^a-Trimethylsilyl-2-adamantanon (**58**) und 4^e-Trimethylsilyl-2-adamantanon (**59**). Die beiden Epimeren wurden chromatographisch (Fertigsäule, PE/Ac = 100:3)

abgetrennt, wobei 58 zuerst eluiert. Verbindung 58 ist unpolarer als 59, da C elektronegativer ist als Si. In 58 sind die beiden Gruppendifole in etwa entgegengesetzt gerichtet, dagegen sind die beiden in 59 in etwa gleicher Richtung:



Die Gesamtausbeute von 58 und 59 im Verhältnis 5:2 betrug ca. 79% d.h. bei der Umsetzung tritt bevorzugt Inversion ein.

Setzt man dagegen das 4^a-Brom-2-adamantanacetal (24) mit Li/Br₂/Me₃SiCl ein, so erhält man neben 58 und 59 noch 2^e-Hydroxy-a^a-trimethylsilyladamantan (62) und 2^e-Hydroxy-4^e-trimethylsilyladamantan (63) und wenig 2-Adamantanol (2). Die Ausbeute der Ketone (58 und 59) betrug in diesem Fall ca. 70% im Verhältnis ca. 1:2 (Abb. 28b). Die direkte Entacetalisierung von silylierten Adamantanacetalen (60 und 61) in wasserfreiem Lösungsmittel erfolgt wahrscheinlich durch die Reaktion von während der Reaktion gebildetem Me₃SiBr⁵³, das durch die Reaktion von LiBr und überschüssigem Me₃SiCl entsteht. Trimethylsilyliodid⁵⁴ (Me₃SiI) oder NaI/Me₃SiCl⁵⁵ sind als gute Entacetalisierungsmittel schon bekannt. Die Hydrolyse ist im folgendem Schema formuliert: Durch einen Halogen/Halogen-Austausch entsteht Me₃SiBr. Dieses attackiert ein Sauerstoffatom von

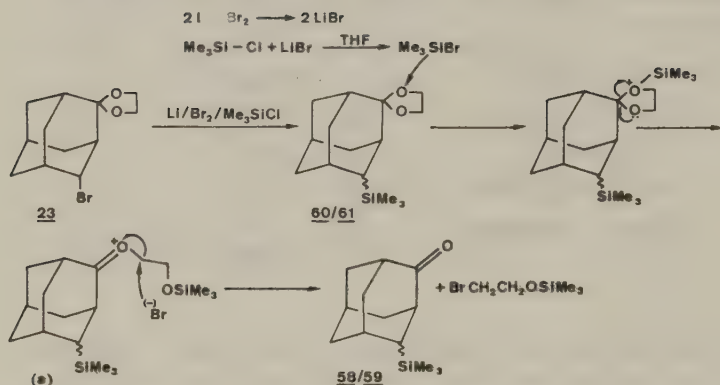


Abb. 29 : Formulierung der direkten Entacetalisierung im wasserfreien Medium

Acetals, wobei sich das Oxocarbenium-Ion (a) bildet. Anschließend greift ein Bromidion an, wobei die Ketone entstehen (Abb. 29).

Eine stereoselektive Reduktion zu den äquatorialen Alkoholen 62 und 63 tritt nur bei axialer Stellung des Bromsubstituenten ein; also aus 24. Offenbar wirkt Lithium oder ein anderes Agens A aus den Reaktanten als Reduktionsmittel, wenn es an Brom komplexiert ist. Dieses Agens A oder Li greift nur von der Vorderseite aus das Oxocarbenium-Ion an. Das so erzeugte Salz (a) liefert durch den Br/Li-Austausch das Dilithio-Produkt (b), das durch Silylierung (c)

und Hydrolyse 2^e-Hydroxy-4^a-trimethylsilyl-adamantan (62), 2^e-Hydroxy-4^e-trimethylsilyl-adamantan (63) und etwas 2-Adamantanol(2) ergibt. Letzteres könnte aus dem Dilithio-Produkt (b) infolge unvollständiger Silylierung entstanden sein (Abb. 30).

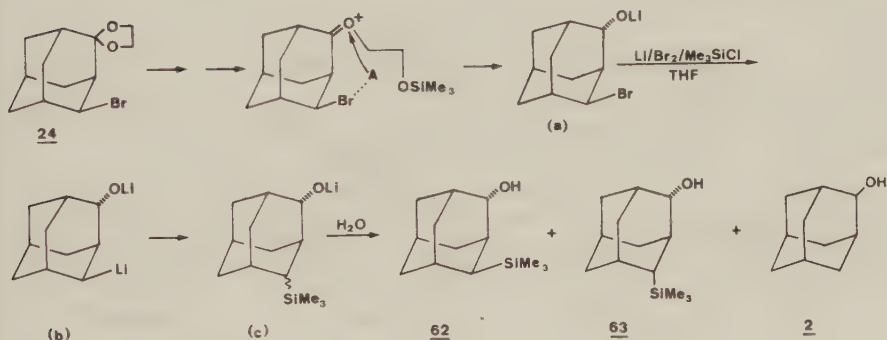


Abb. 30 : Formulierung zur Bildung von 62, 63 und 2 aus 24

Durch vollständige Umwandlung von 4^a-Bromadamantanon (8) mit Li/Br₂/Me₃SiCl/THF bildet sich überwiegend Adamantanon (1) sowie etwas Adamantanol (2). Das Brom wird also gegen H ausgetauscht; eine Silylierung erfolgt hierbei nicht. Die Carbonylgruppe in 1 kann sich aber erst bei der Aufarbeitung gebildet haben, weil unter analogen Bedingungen Adamantanon (1) selbst zu einem Gemisch von 64, 65 und 66 abreagiert.

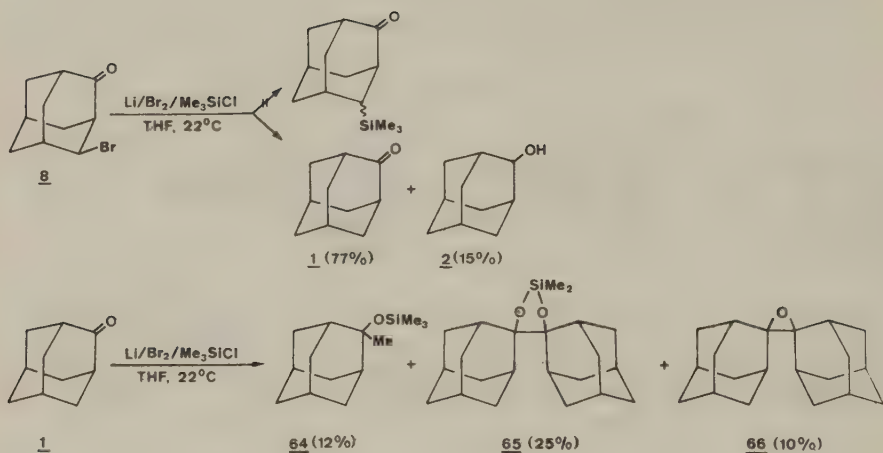


Abb. 31 : Reaktion von 8 und 1 mit $\text{Li/Br}_2/\text{Me}_3\text{SiCl/THF}$

Calas et al.⁵⁶ fanden unter ähnlichen Reaktionsbedingungen ($\text{Li/Me}_3\text{SiCl/THF}$ bei $0^\circ\text{--}10^\circ\text{C}$) nur die Produkte 65 und 66. Über die Entstehung von 64 kann nur spekuliert werden: Nach Calas entsteht zunächst das Ketylanion, welches aus einem siliziumhaltigen Reagenz ein Methylradikal herausholt und nach Aufarbeitung als Trimethylsilylether 64 isoliert wird. Zu welchem Zeitpunkt die Silylierung erfolgt, ist völlig

offen. 64 hydrolysiert bei längerem Stehen an Luft langsam zum Alkohol 67.

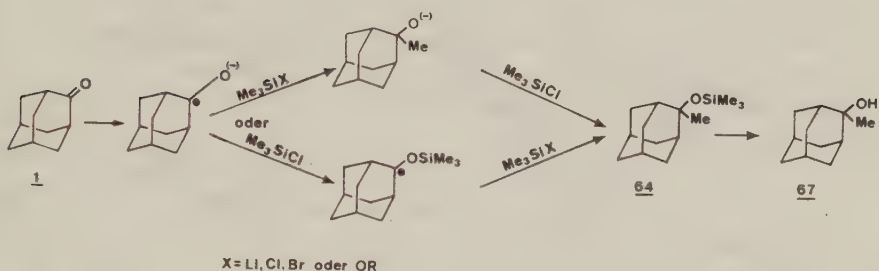


Abb. 32 : Mechanismus zur Bildung von 64 aus 1

Reduktion von 59 mit $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ ^{26,57} in Ether ergab ein Gemisch von 2^e-Hydroxy-4^e-trimethylsilyl-adamantan (63) und 2^a-Hydroxy-4^e-trimethylsilyl-adamantan (68) mit einer Ausbeute von 67%. Die beiden Epimeren konnten nicht chromatographisch getrennt werden, aber sie wurden durch ihre ¹³C-NMR-Spektren identifiziert. Das Gemisch enthält ein wenig 2-Adamantanol (2). Das Verhältnis zwischen 68 und 63 war 3:1. Dagegen ergab 58 bei dem analogen Umsatz mit $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ in Ether 2^a-Hydroxy-4^a-trimethylsilyl-adamantan (69) und wenig 2. Aus dem Rohprodukt läßt sich 69 chromatographisch von 2 abtrennen; die Ausbeute betrug 72% (Abb. 33). Zur Darstellung von 2-Dicyanomethylen-4^e-trimethylsilyl-

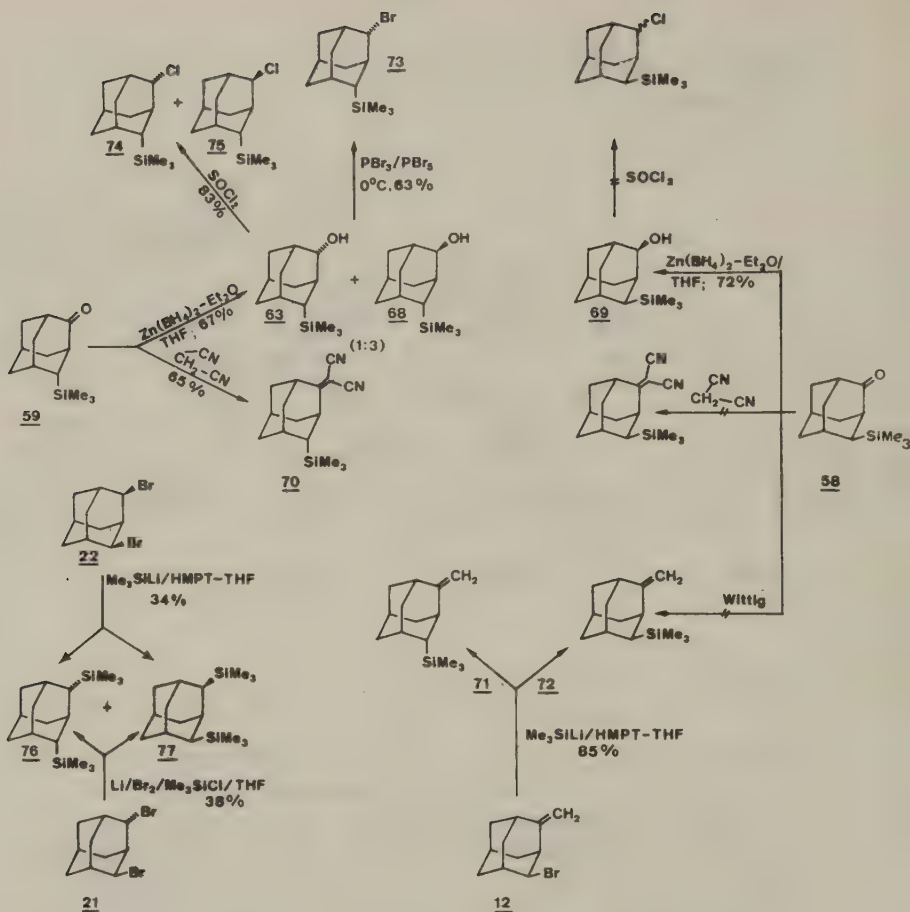


Abb. 33 Synthesewege zur Darstellung einiger 2-substituierter 4-Trimethylsilyl-adamantane.

adamantan (70) wurde 59 mit Malodinitril³¹ umgesetzt, wobei die Ausbeute 65% war. Bei der analogen Umsetzung von 58 mit Malodinitril erhält man nur Ausgangsmaterial zurück.

Die 4-Trimethylsilyl-2-methylen-adamantane (71 und 72) wurden durch die Behandlung von Me_3SiLi in HMPT-THF mit 12 erhalten. Das Rohprodukt, das ein Gemisch der beiden Epimeren war, wurde chromatographisch gereinigt. Die Produkte wurden spektroskopisch identifiziert, aber sie konnten wegen Überlappung der ¹³C-Signale nicht alle zugeordnet werden. Dagegen erhält man durch Wittig-Reaktion von 58 kein erwünschtes Produkt, sondern ein Gemisch von mehreren silylierten Produkten.

Bei der Behandlung des Gemisches von 63 und 68 mit $\text{PBr}_3/\text{PBr}_5$ ²⁶ bei 0°C resultierte 2^e-Brom-4^e-trimethylsilyl-adamantan (73) in einer Ausbeute von 63%. Der Versuch zur Chlorierung von 69 mit Thionylchlorid unter Rückfluß erbrachte keine befriedigenden Ergebnisse und auch kein Ausgangsmaterial zurück.

Die Umsetzung eines Gemisches von 63 und 68 mit Thionylchlorid ergab ein Gemisch von 2^e-Chlor-4^e-trimethylsilyl-adamantan (74) und 2^a-Chlor-4^e-trimethylsilyl-adamantan (75). Die Gesamtausbeute betrug 83%, wobei das Verhältnis zwischen 74 und 75 ca. 3 : 1 war. Wegen der geringen Menge wurde nicht versucht, die beiden Epimeren zu trennen, aber sie konnten durch ihre ¹³C-NMR-Spektren leicht identifiziert werden.

Die Umsetzung von 22 mit Me_3SiLi in HMPT-THF ergab 2^e,4^e-Bis-trimethylsilyl-adamantan 76 und 2^a,4^a-Bis-trimethylsilyl-adamantan 77 in einer Ausbeute von 34%. Läßt man 21 mit $\text{Li}/\text{Br}_2/\text{Me}_3\text{SiCl}$ in THF reagieren, so erhält man 76 und 77 in einer Ausbeute von 38%.

4.4.4 Versuche zur Darstellung von 2-Triphenylsilyl-adamantan

Die Umsetzung von 2-Brom- und 2-Chlor-adamantan mit Triphenylsilyllithium⁵⁸ in THF ergab nur unverändertes Ausgangsmaterial, Hexaphenyldisilan. Bei der Behandlung von 2-Adamantanlithium mit Triphenylchlorsilan in THF resultierte nur 2,2'-Biadamantan, Tetraphenyldisilan, Ausgangsmaterial, Hexaphenyldisilan. Die Wurtz-Reaktion von 2-Bromadamantan (4) mit Na und Ph_3SiCl in Ether und auch in Cyclohexan ergab 2,2'-Biadamantan und Hexaphenyldisilan.

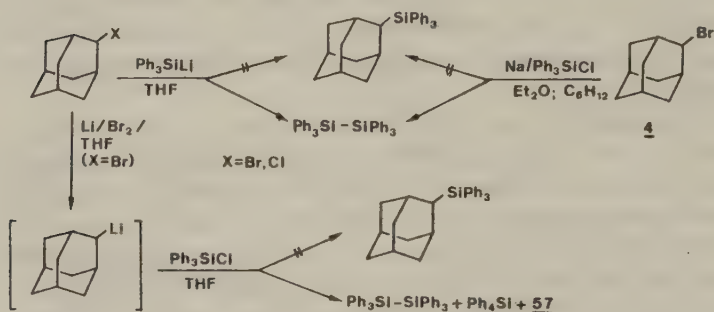


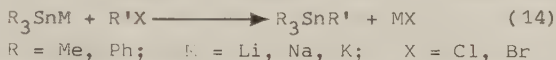
Abb. 34 : Versuche zur Synthese von 2-Triphenylsilyl-adamantan

Vermutlich versagten die Reaktionen aus sterischen Gründen. Aus dem gleichen Grund reagiert auch Cyclohexylbromid mit Ph_3SiK ⁵⁹ nicht.

4.5 Synthese der stannylierten Adamantanderivate

4.5.1 Allgemeines

Die Reaktion von Alkalimetallderivaten der Organometall-Anionen mit Alkylhalogeniden war seit über 50 Jahren von großem Nutzen für die Synthese der Organozinn-Verbindungen⁶⁰ (Gl. 14)



Zur Herstellung von Trimethyl-1-adamantyl-stannan (mit mäßiger Ausbeute) haben Traylor et al.⁶¹ Trimethylzinnlithium (Me_3SnLi) und 1-Bromadamantan in THF und Roberts⁴² Tetramethyl-zinn und Natrium in flüssigem Ammoniak angewendet. Dagegen wurde dieses Produkt in hoher Ausbeute (95%) zusammen mit etwas Adamantan (Reduktionsprodukt) bei der Anwendung von Me_3SnNa in THF erhalten⁶².

Viele Autoren haben intensiv die Reaktion von Me_3SnNa mit Aryl- und Alkylhalogeniden^{63,64} untersucht und verschiedene Mechanismen vorgeschlagen. Kuivila et al.⁶² wiesen darauf hin, daß die Reaktion von 1-bzw. 2-Bromadamantan mit Me_3SnNa in THF als Elektronen-Transfer (ET) verläuft. Dagegen wurde für die Reaktion von Me_3SnLi mit Alkylhalogeniden ein ionischer Verlauf vorgeschlagen^{61,65}. In neuer Zeit haben Kitching et al.⁶⁶ die fehlende Stereospezifität der Reaktion von Me_3SnLi mit sekundären Alkylhalogeniden in THF durch Elektronen-Transfer (ET) aufgeklärt. Da diese gleiche Reaktion vom Mechanismus auf Adamantanhalogenide her nicht ausgeweitet wurde, wollten wir in der vorliegenden Arbeit die Synthese von Trimethylstannyladamantanderivaten mit Hilfe von Me_3SnLi in THF und entsprechenden Bromadamantanen ausgiebig untersuchen.

4.5.2 Stannylierung von Bromadamantanen mit Me_3SnLi /THF

Die tief grün gefärbte Trimethylzinnlithium-Lösung⁶⁷ in THF wurde direkt nach ihrer Darstellung (durch die Reaktion von Me_3SnCl mit Lithium-Schnitzel in THF bei 0°C) mit 2-Bromadamantan (4) umgesetzt. Fünfzehnstündiges Rühren des Reaktionsgemisches ergab 2-Trimethylstannyl-adamantan (78) und etwas Ausgangsmaterial, das sich säulenchromatographisch von (78) abtrennen läßt. Die Ausbeute betrug 65%.

Die analoge Behandlung von 4^e -Brom-2-methylenadamantan (11) mit Me_3SnLi in THF ergab 4^e -Trimethylstannyl-2-methylenadamantan (79) mit einer Ausbeute von 63% und etwas Ausgangsmaterial. Auf analogem Weg läßt sich (79) in einer Ausbeute von 57% aus 4^a -Brom-2-methylenadamantan (12) unter Inversion herstellen (Abb. 35).

Die Herstellung von $2^e, 4^e$ -Bis-trimethylstannyl-adamantan (80) und $2^a, 4^e$ -Bis-trimethylstannyl-adamantan (81) gelang durch die Umsetzung aus $2^e, 4^a$ -Dibromadamantan (21) mit Me_3SnLi (Abb. 35 Weg A). Obwohl die beiden Epimeren nicht chromatographisch getrennt werden konnten, wurden sie durch ^{13}C -NMR-Spektren identifiziert. Die Gesamtausbeute betrug 87% im Verhältnis von etwa 3:2. Die in einer Gesamtausbeute von 95% entstandenen Epimeren wurden im Verhältnis 9:1 aus (22) bei dem analogen Ansatz mit Me_3SnLi erhalten (Weg B).

Da die Umsetzung der 4-Bromadamantan-2-one (9 und 10) mit Me_3SnLi in THF bei 0°C ein Gemisch von endo-Bicyclo [3.3.1] non-6-en-3-carbonsäure (82) und unverändertem Ausgangsmaterial lieferte, wurde 4^e -Trimethylstannyl-adamantan-2-on (83) durch Jones-Oxidation vom entsprechenden Alkohol (86) erhalten. Die Ausbeute war 87%.

2-Dicyanomethylen- 4^e -trimethylstannyl-adamantan (84) wurde durch Knoevenagel-Reaktion³¹ mit Malodinitril in Benzol und Piperidin aus (83) mit einer Ausbeute von 78% erhalten.

Die Behandlung von 2-Dicyanomethylen-4^e-Brom-adamantan (13) mit Me_3SnLi ergab ein Gemisch von 84 und 2-Dicyanomethylen-adamantan (85) sowie Fragmentierungsprodukte. Die Fragmentierungsprodukte (mindestens drei Flecken in der DC) konnten nicht chromatographisch getrennt und charakterisiert werden. Bei dieser Umsetzung fiel das Reduktionsprodukt (85) als Hauptfraktion an. Dagegen erbrachte die analoge Umsetzung vom axialen Epimer (14) mit Me_3SnLi nur unverändertes Ausgangsmaterial.

Die Umsetzungen der 4^e-Brom-adamantan-2-ole (15, 16) mit Me₃SnLi ergab ein Gemisch von entsprechenden stannylierten Adamantanolen, Bicyclononencarbonsäure (82), 2-Adamantanon (1) und 2-Adamantanol (s. Abschnitt 4.5.4). Dagegen resultierte aus den analogen Umsetzungen von 4^a-Brom-adamantan-2-olen (17, 18) ein Gemisch von entsprechenden stannylierten Adamantanolen mit 2-Adamantanol (2).

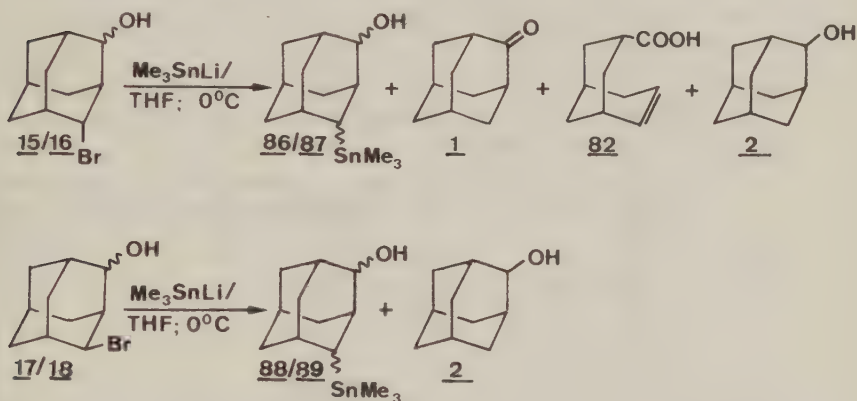
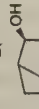
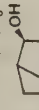
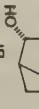
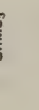


Abb. 36 : Produkte der Reaktion zwischen Bromadamantanolen (15 - 18) und Me₃SnLi.

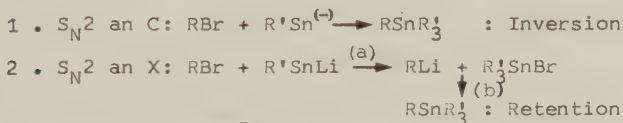
Bei der Umsetzung von 2^e-Hydroxy-4^e-Bromadamantan (16) verläuft die Reaktion unter Retention (86), dagegen tritt bei 2^a-Hydroxy-4^e-bromadamantan (15) Konfigurationsumkehr (87) ein. Bei der Umsetzung von 2^e-Hydroxy-4^a-bromadamantan (18) findet man im wesentlichen Inversion (86) und nur wenig Retention (88). Wahrscheinlich ist das Keton (83) durch Luft-Oxidation von 86 während der Aufarbeitung und Trennung entstanden. Die Umsetzung von 17 mit Me₃SnLi lieferte 2^a-Hydroxy-4^e-trimethylstannyl-adamantan (89) in einer Ausbeute von 16%. Die Resultate sind in Tab. 19 zusammengefaßt.

Tabelle: 19 Produkte der Umsetzung von Bromadamantanolen mit Me_3SnLi

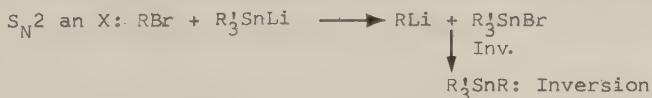
Substrat	P r o d u k t e				
	Stannylierung		Fragmen- tierungs- 82	Ring- schluß- 1	Reduktions- 2
	Stereochemie				
		Retention 16%			
			23%	8%	17%
		Inversion 3.5%	22%	3.5%	63%
			—	—	19%
		Inversion 21% (83) + Retention 24% (86) Spur (88)	—	—	74%
		Inversion 16%	—	—	—

4.5.3 Stereochemie der Reaktion von Bromadamantane mit Me₃SnLi/THF

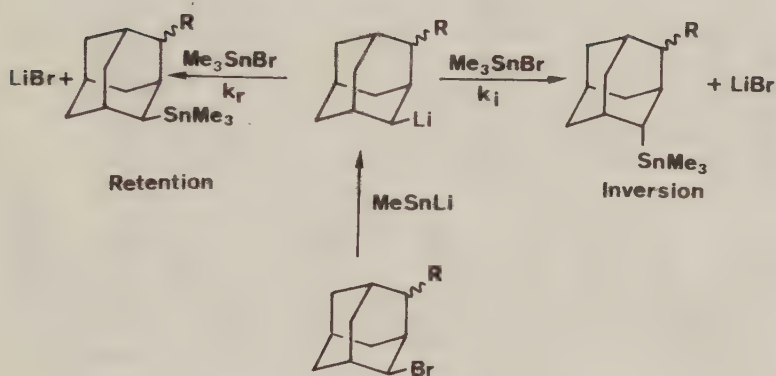
Die Reaktion zwischen Alkylhalogeniden und Trimethylzinnlithium in THF (Gl.14) verläuft in den meisten Fällen^{60b} unter Inversion am Kohlenstoffatom, ausschließlich, wenn X ein Tosylat⁶¹ oder R=Ph⁶⁹ ist. Mit Me₃SnLi findet man aber Retention und sowohl Retention^{70,65a} als auch Inversion. Es wurde vorgeschlagen, daß Inversion durch den direkten Angriff von Me₃Sn⁽⁻⁾ an dem halogentragenden Kohlenstoff eintritt (S_N2). Dagegen ist Retention auf eine zweistufige Reaktion zurückzuführen⁶¹. Im ersten Schritt (a) entsteht Alkyl-Lithium durch einen Halogen-Lithium-Austausch; im zweiten Schritt (b) reagiert das gebildete Alkyl-Lithium schnell mit dem entstandenen R₃SnBr:



Nach Literaturangaben⁷¹ verläuft der Brom-Lithium-Austausch (1.Schritt, a) unter Retention der Konfiguration. Die Stereochemie der Reaktion von C-Li mit R₃'SnBr (b) ist nicht gesichert, aber in den meisten Fällen verläuft auch sie unter Retention. Nach Kuivila et al.⁷² ist die Stereochemie der Reaktion (Schritt 2, b) Bromnorbobornen stark abhängig vom Lösungsmittel und vom Kation (M⁺ = Li⁺, Na⁺ etc.) Zusätzliche Einflüsse, namentlich die Koordination des Kations mit dem Lösungsmittel, begünstigt Inversion d.h. durch diese Einflüsse finden ausschließlich Inversion oder Inversion mit Retention statt.

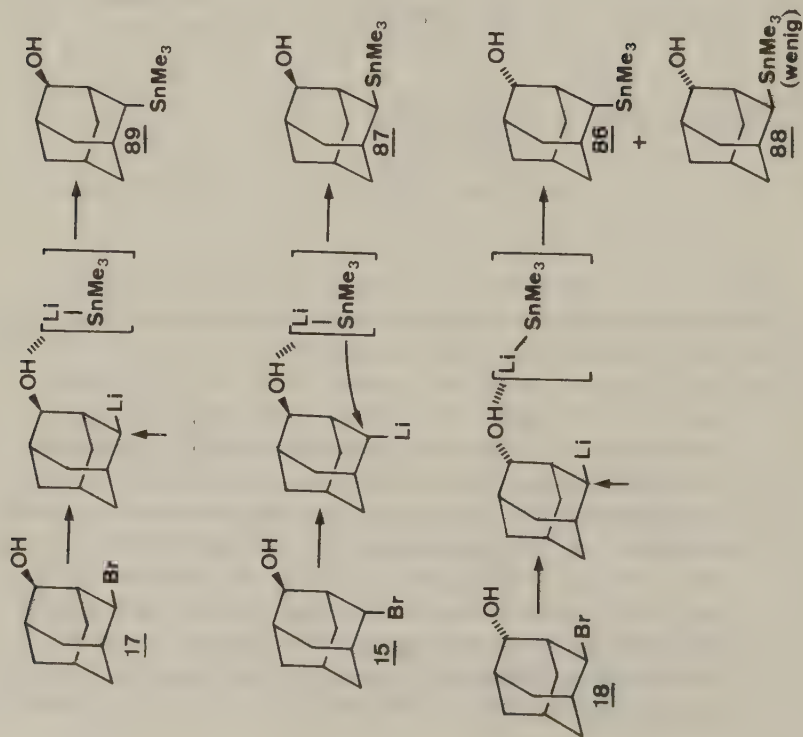


nach zusätzlichen Einflüssen:



Bei den Umsetzungen der 4-Bromadamantane mit Me_3SnLi ist die Stereochemie an C-4 offensichtlich durch die Orientierung der OH-Gruppe mit Me_3SnLi bestimmt:

- Mit 17 bildet sich ein Komplex (beide axiale Gruppen sind einander sehr nahe), wodurch Retention behindert ist und man findet vollständige Inversion (Abb.38a).
- In 15 begünstigt die Komplexbildung den Angriff von der gleichen Seite, wobei Inversion stattfindet.
- In 18 ist die -OH-Gruppe zu weit von a-Li entfernt und komplexiertes Me_3Sn kann nicht von der gleichen Seite an C-4 angreifen, aber es blockiert die Retentionsseite, wodurch Inversion bevorzugt eintritt.
- Mit 16 findet Retention statt, da keine sterische Bevorzugung oder Behinderung existiert.



Bemerkungen

Retention aus sterischen Gründen behindert:
 $k_i > k_r$.

Inversion wegen Komplexierung begünstigt:
 $k_i > k_r$.

Komplexiertes SnMe_3 ist zu weit entfernt von C-4, aber blockiert Retentionssseite-Angriff: $k_i \gg k_r$.

Abb. 38a: Modellvorstellung für den sterischen Ablauf der Reaktion $\text{RBr} + \text{Me}_3\text{SnLi} \xrightarrow{\text{THF}} \text{Me}_3\text{SnR}$ im Adamantangerüst

keine sterische komplexierende
Bevorzugung oder Behinderung:
 $k_r > k_i$

Normalretention: $k_r > k_i$

Retention aus sterischen Grün-
den behindert: $k_i > k_r$

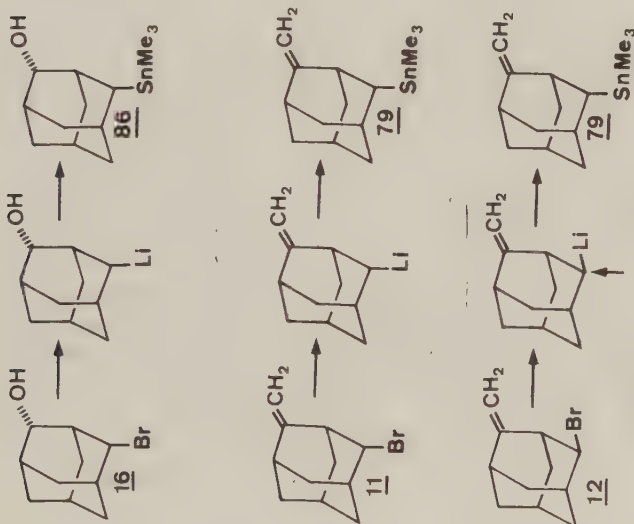


Abb. 38b Modellvorstellung für den sterischen Ablauf der
Reaktion $\text{RBr} + \text{Me}_3\text{SnLi} \xrightarrow{\text{THF}} \text{Me}_3\text{SnR}$ im Adamantan-
gerüst

- e) Diese Normalretention (S_N2 an X) wird auch bei 4^e -Brom-2-methylenadamantan (11) gefunden. Mit 12 ergibt der direkte Angriff an C-4 Inversion.
- f) Das diaxiale Dibromid 22 liefert überwiegend das diäquatoriale Bis-stannan (78), wobei doppelte Inversion auftritt. In geringer Menge (ca. 10%) kann auch das unsymmetrische Epimer 79 identifiziert werden, bei dem an einem Kohlenstoffzentrum Inversion, und an anderen Retention erfolgt war. Die gleiche Reaktion mit dem unsymmetrischen Dibromid 21 ergab die gleichen Produkte 78 und 79, allerdings im Verhältnis 60:40. Bei der Bildung von 78 muß also an C-4 Inversion aufgetreten sein, bei der von 79 kann aus Symmetriegründen nicht zwischen doppelter Inversion und doppelter Retention unterschieden werden.

4.5.4 Fragmentierungen im Adamantangerüst mit Me_3SnLi/THF

Heterolytische Fragmentierungen⁷³ sind in Adamantanverbindungen mit den funktionellen Gruppen $>C=O$ und $-OH$ mit Basen in wäßriger und alkalischer Lösung schon lange bekannt. Die einstufige synchrone Fragmentierung, die an streng stereo-elektronische Bedingungen gebunden ist, tritt im Adamantangerüst auf. Die Voraussetzung dafür ist, daß im Übergangszustand sowohl die $C_\alpha-X$ -Bindung als auch das Orbital des freien Elektronenpaares am γ -ständig und parallel zur $C_\beta - C_\gamma$ -Bindung orientiert sein muß, d.h. es ist eine antiperiplanare Anordnung erforderlich (Abb. 39a).

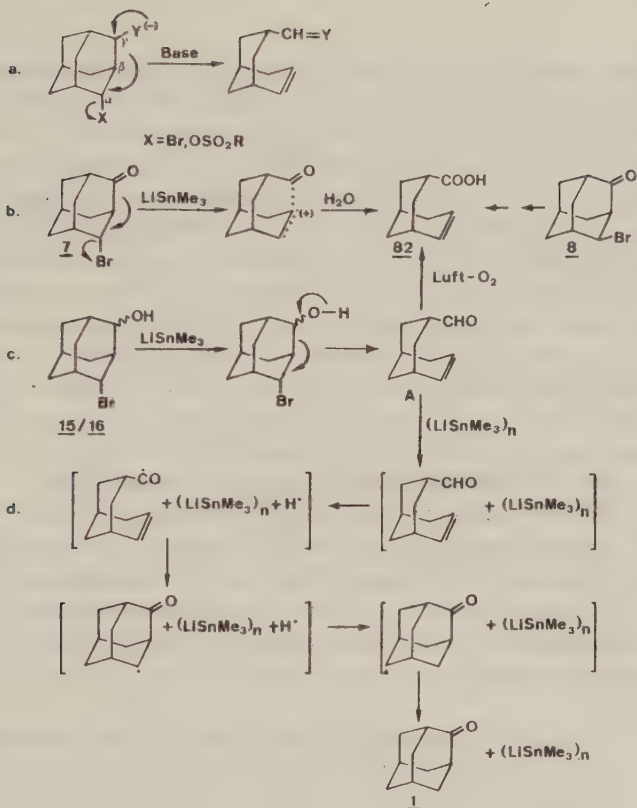


Abb. 39 :

Antiperiplanar-Anordnung für synchrone Fragmentierung im Adamantangerüst (a); Fragmentierung in 4-Bromadamantanon (b); Fragmentierung der 4-Bromadamantanole (c) in wasserfreien Lösungsmittel; Ringschluß-Mechanismus zu 2-Adamantanon (d).

Diese heterolytische Fragmentierung im 4-Brom-adamantanon und in 2,4^a-disubstituierten Adamantanolen in wasserfreien Lösungsmitteln (THF) in Bezug auf antiperiplanare Orientierung von C α -X und C β -C γ -Bindung ist vorstellbar: In gegenwart starker Basen (Me₃SnLi) fragmentiert das 4^e-Bromketon (7) zum Carbokation und im Verlauf der Aufarbeitung wird das Carbokation mit H₂O zur Bicyclononencarbonsäure (82) hydrolysiert. Obwohl 4^a-Bromadamantanon (8) die stereoelektronische Bedingung nicht erfüllt, entsteht die Carbonsäure (82) in etwa gleicher Ausbeute. Der Grund dafür ist, daß 8 wahrscheinlich in starken Basen direkt fragmentiert. Eine Epimerisierung zum 7 ist nicht bestätigt, weil sich zurückgewonnenes Bromketon als 8 erweist.

Die 4^e-Bromadamantanoie (15, 16) fragmentieren zum Aldehyd (A)⁷⁴, der auch in Basen (NaBH₄) aus 2^e-Hydroxy-4^e-bromadamantan (16a) erhältlich ist und im Verlauf der Aufarbeitung durch Luft-Sauerstoff zur Carbonsäure (82) oxidiert. Der Aldehyd selbst konnte nicht isoliert werden. Vermutlich entsteht 2-Adamantanon (1) aus dem Aldehyd (A) durch radikalischen Ringschluß (Abb. 39d).

4.5.5 Reduktion von Adamantanderivaten mit Me₃SnLi in THF

Sisido et al.⁷⁰ wiesen darauf hin, daß durch Umsetzung von 1-Methyl-1-brom-2,2-diphenylcyclopropan (90) mit Me₃SnLi in THF das Reduktionsprodukt (91) in 17-37% Ausbeute gebildet wird, und zwar verläuft die Reaktion unter Retention. Diese Autoren vermuteten, daß zunächst die Alkylolithium-Verbindung (b) durch einen Brom-Lithium-Austausch im Vierzentrenkomplex (Abb. 40a) entsteht. Dann abstrahiert die Alkylolithiumverbindung (b) Wasserstoff aus dem Lösungsmittel, THF, Kuivila et al.⁶² haben ebenfalls Reduktion (5-10%) bei der Umsetzung von Bromadamantan mit NaSnMe₃

in THF beobachtet.

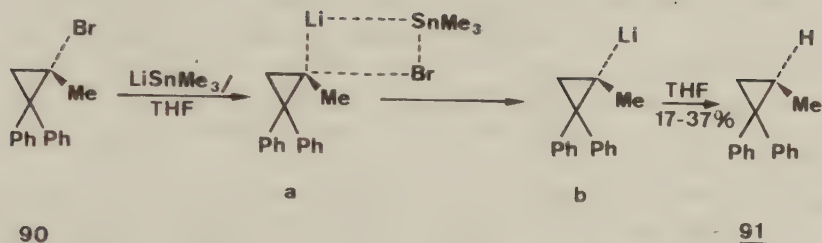
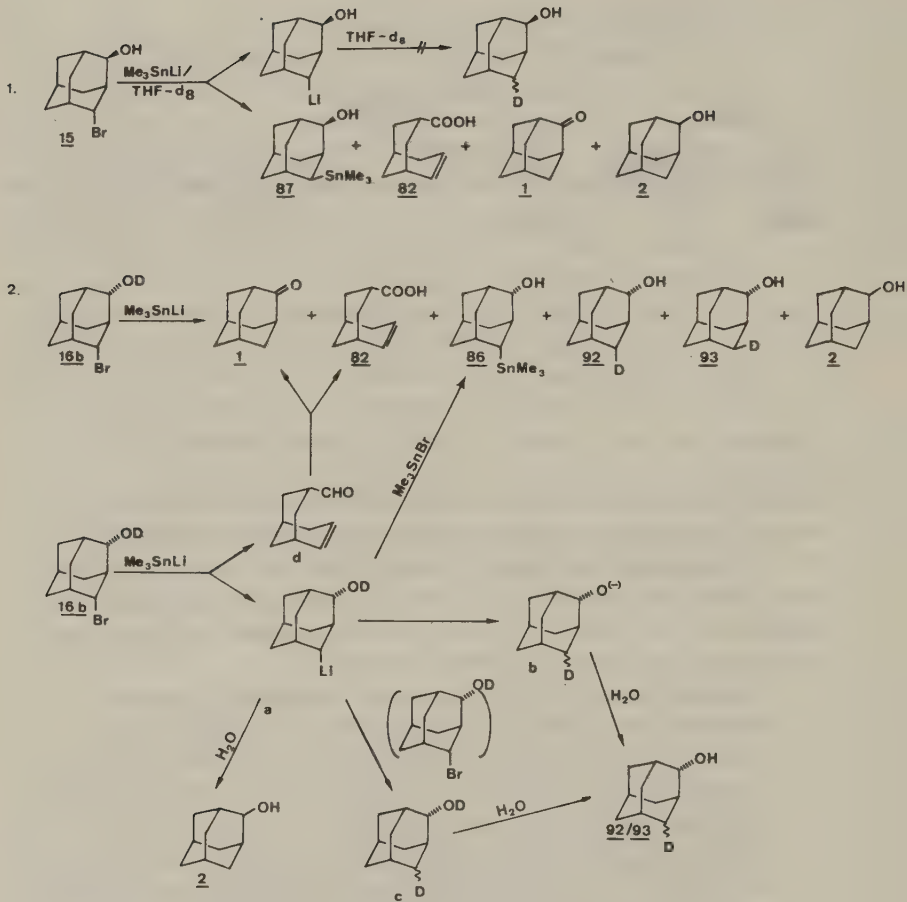


Abb. 40: Reduktions-Mechanismus nach Sisido et al.⁷⁰

In der vorliegenden Arbeit werden immer Reduktionsprodukte aus den Umsetzungen der 4-Bromadamantane und von 2-Dicyanomethylen-4^e-bromadamantan (**13**) mit Me_3SnLi beobachtet, und zwar ist die Ausbeute bei den Edukten mit axialer OH-Gruppe besonders hoch. Um den Reduktionsmechanismus zu untersuchen, wurden zwei Kontrollexperimente gemacht:

1. Die Umsetzung von **15** mit Me_3SnLi in THF-d_8 ergab ein Gemisch der Produkte **87**, **82**, **1** und 2-Adamantanol (**2**), dagegen kein 4-Deutero-2-adamantanol (**92**, **93**). Somit läßt sich die Vermutung einer Wasserstoffabstraktion aus dem Lösungsmittel ausschließen.
2. Die Umsetzung von 4^e-Brom-2^e-deuterooxyadamantan (**16b**) mit Me_3SnLi bei der gleichen Bedingung ergab erwartungsgemäß **86**, **82**, **1** und zusätzlich ein Gemisch von 4^e-Deutero-2-adamantanol (**92**) und 4^a-Deutero-2-adamantanol (**93**) mit 2-Adamantanol (**2**).



Nach den Ergebnissen dieser Kontrollexperimente kann der Reduktionsmechanismus im folgenden formuliert werden:

- a) Zunächst bildet sich das 2^e -Deuterooxyadamantyllithium (a) durch den Brom-Lithium-Austausch.
- b) Das Deuteron greift das C-4-Atom entweder intramolekular oder intermolekular an, wodurch b bzw. c entstehen. Durch Hydrolyse von b bzw. c werden 92 und 93 erhalten.
- c) 2^e -Deuterooxyadamantyllithium (a) reagiert teilweise mit Me_3SnBr und ergibt 86. Überschüssiges a kann durch Aufarbeitung auch 2-Adamantanol (2) erzeugen.
- d) Der Aldehyd (d), der durch Fragmentierung von 16b entsteht, ergibt 1 und 82 (siehe Abschnitt 4.5.4).

In Gegenwart axialer OH-Gruppen (15, 17) ist der Austausch von Lithium gegen Wasserstoff günstiger, weil die OH-Gruppe dem C-4-Atom näher ist als eine äquatoriale OH-Gruppe. Aus diesem Grund sollte intramolekularer Angriff bei 15 und 17 leichter sein, und tatsächlich beobachtet man mehr Reduktionsprodukt aus 15 und 17 (63% bzw. 74%; siehe Tabelle 19).

Die Identifizierung⁷⁵ von 92 und 93 gelang mit Hilfe der ^2H -NMR-Spektroskopie und der Massenspektrometrie. Das Signal des axialen Deuteriumatoms (93) erscheint bei $\delta_D = 1.67$ als etwas breites Singulett, dagegen absorbiert ein äquatoriales Deuterium (92) bei $\delta_D = 1.83$ im 38.46 MHz- ^2H -NMR-Spektrum. Die beiden Signale konnten durch Messungen in Gegenwart von $\text{Eu}(\text{fod})_3$ als Shifts-Reagenz eindeutig zugeordnet werden. Man mißt die Probe (als Gemisch von 92, 93 und 2) bei verschiedener Konzentration an $\text{Eu}(\text{fod})_3$ und beobachtet, daß die beiden Signale unterschiedlich stark paramagnetisch verschoben werden. Die Verschiebung ist umso größer, desto näher das entsprechende Deuteriumatom dem Komplexbindungsort (-OH an C-2) liegt. Man sieht deutlich eine große

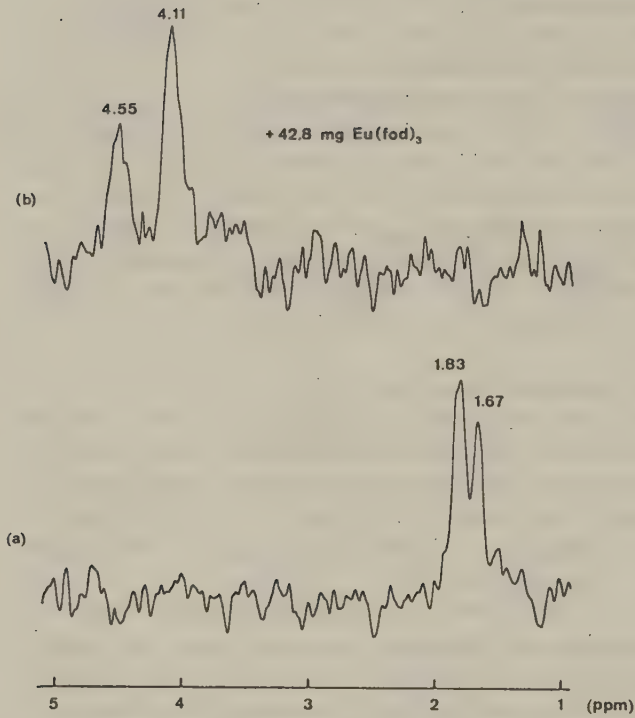


Abb. 42 (a) ^2H -NMR-Spektren von 92 und 93 ohne Lanthanid-Verschiebungsreagenz (b) mit $\text{Eu}(\text{fod})_3$.

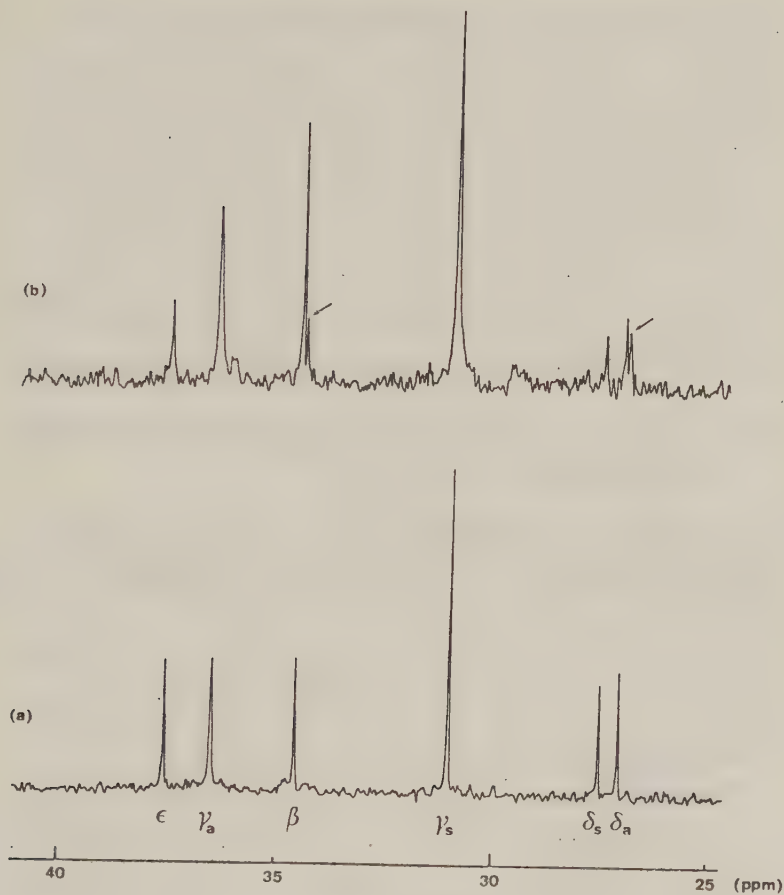


Abb. 43 ^{13}C -Spektren von 92 und 93 (b) und von 2-Adamantanol (a). Das α -Signal ist nicht im Spektrum gezeigt.

Verschiebung ($\Delta\delta_D = 2.8$) des kleinen Signals, bei $\delta = 4.55$ (Abb. 42b) das ursprünglich bei $\delta = 1.67$ absorbiert (Abb. 42 a). Hier läßt sich also das kleine Signal bei $\delta = 1.67$ als axiales Deuterium an C-4 zuordnen. Das Deuteriumatom, dessen Signal weniger verschoben wird ($\Delta\delta_D = 4.11 - 1.83 = 2.28$) muß weiter vom Komplexbildungsort entfernt sein, d.h. es muß sich um ein äquatoriales Deuterium bei $\delta_D = 1.83$ handeln. Das Verhältnis von 92 und 93 ist nach der Integration etwa 3:2.

Im ^{13}C -Spektrum sieht man deutlich einen Isotopeneffekt an den δ_α - und β -Signalen (Hochfeldverschiebung), die anderen Signale entsprechen denen im 2-Adamantanol (2).

4.5.6 Versuche zur Halogenierung von 2^e-Hydroxy-4^e-trimethylstannyladamantan (86)

Zur Darstellung von 2-Halogen-substituierten 4-Trimethyladamantanen wurde 86 mit Thionylchlorid unter Rückfluß bzw. $\text{PBr}_3/\text{PBr}_5$ bei 0°C umgesetzt. Hierbei tritt Sn-C-Bindungsspaltung auf und 2-Chlor- bzw. 2-Bromadamantan (3, 4) wurden erhalten. Auch die Umsetzung von 86 mit SOCl_2 in Gegenwart von Pyridin ergab nicht die gewünschten Ergebnisse, sondern man erhält eine tief braun gefärbte Lösung, die vermutlich durch eine Komplex-Bildung entsteht.

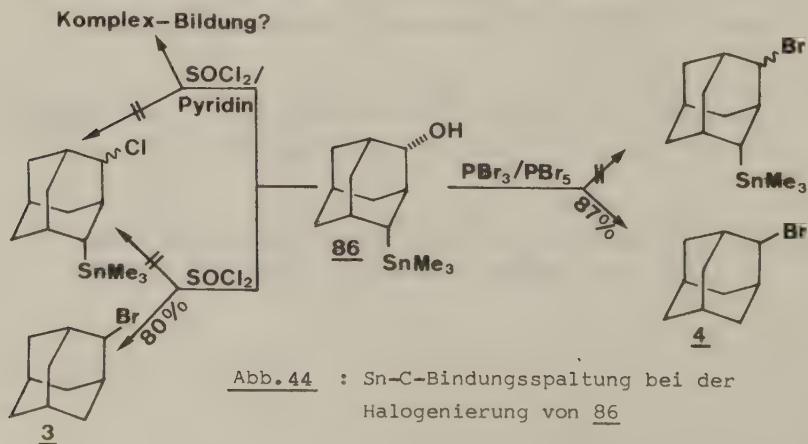


Abb. 44 : Sn-C-Bindungsspaltung bei der Halogenierung von 86

4.5.7 Darstellung von 2-Triphenylstannyl-adamantan (94)

Die Synthese von 2-Triphenylstannyl-adamantan (94) erfolgte durch Wurtz-Reaktion⁴². Fünfzehnstündiges Rühren von 2-Bromadamantan (4) mit Natrium und Triphenylchlorzinn in Cyclohexan unter Rückfluß ergab ein Öl, das ein Gemisch von 2,2'-Biadamantan (57), 94 und Hexaphenyldistannan war. 94 läßt sich chromatographisch (PE als Laufmittel) von 57 und Hexaphenyldistannan abtrennen, wobei es langsam kristallisiert. Die Ausbeute an 94 betrug 19%. Die Umsetzung von Ph_3SnLi ⁷⁶ mit 4 bei 0°C in THF lieferte dagegen nur Hexaphenyldistannan und Ausgangsmaterial.

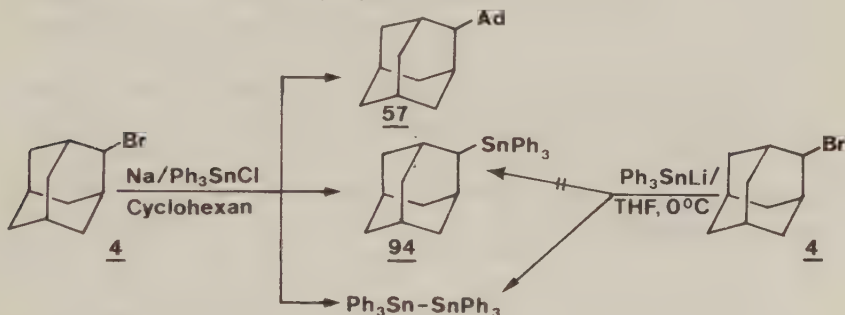
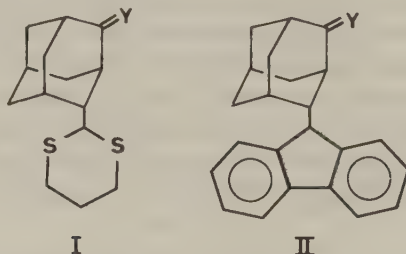


Abb. 45 : Synthese des 2-Triphenylstannyl-adamantans (94)

Es ist signifikant, daß unter ionischen Bedingungen (Ph_3SnLi in THF bei 0°C) kein Ph_3SnAd (94) gebildet wird, aber unter Wurtz-Reaktion 94 in mäßiger Ausbeute erhalten wird. Es handelt sich um sterische Hinderung der ionischen Reaktion im Adamantansystem. Das bedeutet, daß der radikalische Prozeß unterschiedliche sterische Anforderungen gegenüber dem ionischen Prozeß hat.

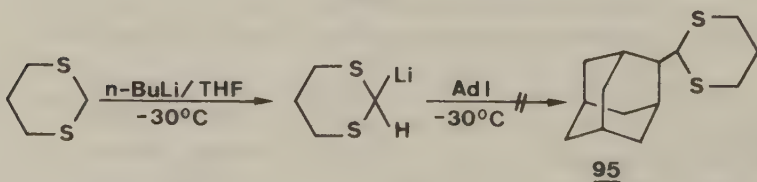
4.6 Synthese einiger Adamantan-Thioacetale

Zur direkten ^{13}C -NMR-spektroskopischen Beobachtung von Adamantanlithiumcarbanionen wurde die Synthese der folgenden Verbindungsklasse geplant:



Das Ziel war, Adamantanlithiumcarbanionen durch die Reaktion der Verbindungen (I - II) mit *n*-Butyllithium zu erzeugen.

Zunächst wurde versucht, 2-Adamantyl-1,3-dithian (95) unmittelbar mit 1,3-Dithian durch Zugabe von *n*-Butyllithium und 2-Iodadamantan (5) nach folgendem Schema⁷⁷ 1-2 herzustellen:



Bei der Behandlung von 2-Lithium-1,3-dithian mit 2-Iodadamantan (95) wurde nur Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Da dieser übliche Weg zur Synthese von 95 im vorliegenden Fall stets versagte, wurde ein alternativer Weg über 2-Formyladamantan (97) versucht. In der Literatur sind vier verschiedene Wege zur Synthese von 2-Formyladamantan (97) aus 2-Adamantanon angegeben⁷⁸⁻⁸¹. Von diesen Methoden sind die Darzens-Glycidestersynthese⁷⁸ und die Synthese durch 2-Methyladamantan-epoxid⁷⁹ nicht sehr günstig, weil das Produkt nicht rein erhältlich ist. In der zweistufigen Synthese nach Anteonis et al.⁸⁰ ist die Bildung von 2-Hydroxy-2-isopropoxymethyladamantan (Grignardprodukt) schwierig, weil sie schlecht zugängliche Ausgangsstoffe (Chlormethylisopropylether, Methylal etc.) erfordert. Der Schmelzpunkt von 97 ist nach diesen Autoren⁸⁰ 110-114°C. Dagegen berichteten Mangnus und Roy⁸¹ den Schmelzpunkt des Produkts als 99-102°C. Nach dieser Methode wurde⁸¹ durch die Reaktion von Methoxymethyltrimethylsilan synthetisiert, allerdings war keine ausgearbeitete Arbeitsvorschrift publiziert. So wurde versucht, auf einem alternativen Weg 2-Formyladamantan (97) zu synthetisieren, um daraus das Thioacetal (95) herzustellen.

Durch Anwendung der Horner-Wittig-Reaktion⁸² wurde 2-Formyladamantan (97) aus Adamantylvinylether (96) und Perchlorsäure synthetisiert. Der rohe Adamantylvinylether konnte nicht säulenchromatographisch (Kieselgel/PE; Al₂O₃ (neutral)/PE) gereinigt werden. Vermutlich polymerisiert er auf der Säule, da 1-Adamantylvinylether leicht polymerisieren kann⁸³. Die Identifizierung von 96 war mit Hilfe von IR und ¹H-NMR möglich.

Der rohe Adamantylvinylether wurde mit Perchlorsäure in Ether weiter umgesetzt. Nach dem Aufarbeiten erhält man ein sirupöses Material. Die Hauptschwierigkeiten waren die Reinigung der Verbindung (97), da Polymerisation auf den

zur Reinigung verwendeten Chromatographiesäulen (Kieselgel/PE) austritt. Es stimmt mit dem Befund von Stepanov⁸⁴ und Wenberg et al.⁷⁸ überein. Das 2-Formyladamantan (97) konnte also nicht rein erhalten werden, aber es wurde durch IR und ¹H-NMR-Spektren identifiziert.

Das rohe Formyladamantan (97) wurde in Chloroform bei Eiskühlung mit Propandithiol in Gegenwart von BF₃OEt₂ unter starkem Rühren umgesetzt. Dreitägiges Stehen des Gemisches im Kühlschrank ergab das Rohprodukt als Öl. Reinigung auf der Säule (CCl₄/C₆H₆ = 50:1) lieferte 2-Adamantyl-1,3-dithian (95). Die Ausbeute an 95 betrug 34% im Bezug auf verbrauchtes Adamantanon (2) (Abb. 46).

Analog wurde auch 98 durch die Reaktion von 97 mit Ethandithiol erhalten. Die Ausbeute war 46%.

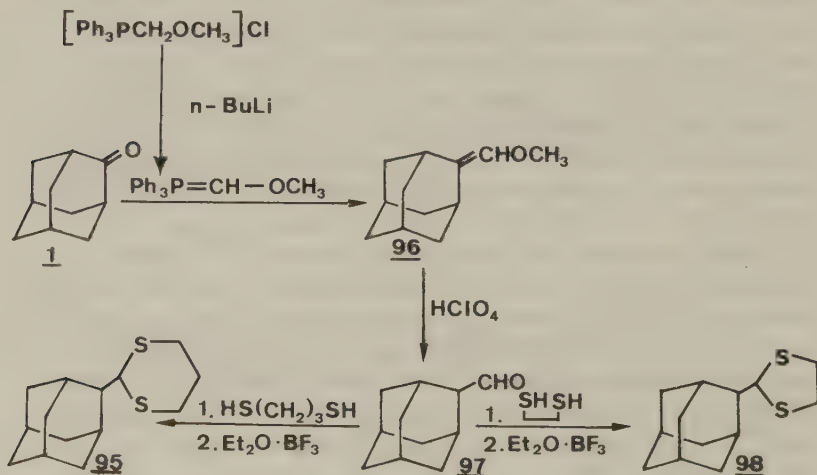


Abb. 46 Herstellung von 2-Adamantyl-1,3-dithian (95) und Adamantyl-1,3-dithiolan (98).

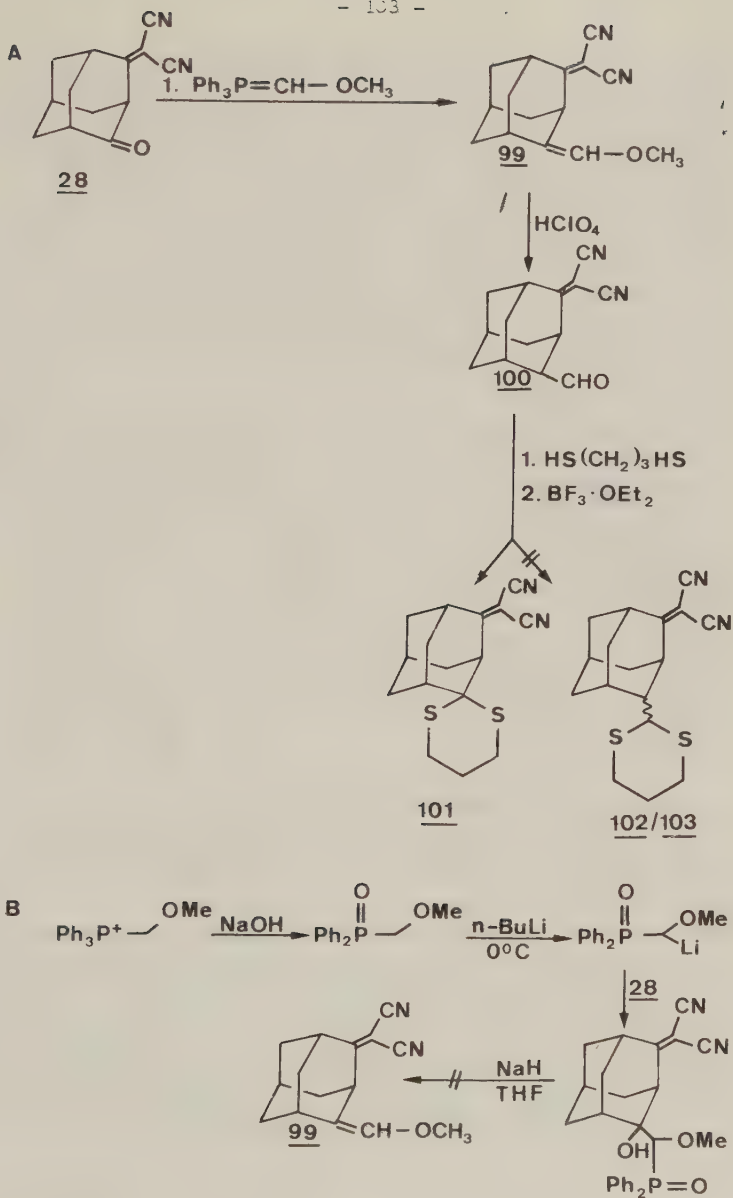


Abb. 47 Synthesewege zur Herstellung von 99 und 102/103

Bei der entsprechenden Umsetzung von 2-Dicyanomethylen-4-adamantanon (28) wurde ein Gemisch von 2-Dicyanomethylen-4-formyladamantan (100) und überwiegend Ausgangsmaterial erhalten. Die Bildung von 100 konnte durch IR und ^1H -NMR-spektren nachgewiesen werden. Die weitere Umsetzung des Gemisches mit $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ in Gegenwart von $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ergab nur 2-(2-Dicyanomethylenadamantyl)-1,3-dithian (101), aber keine erwünschten Produkte 102/103. Das bedeutet, daß nur wenig 100 gebildet worden war und daß in nur geringer Menge gebildete Produkte 102/103 vermutlich durch Aufarbeitung und Trennung über die Säule verloren gingen.

Nach Mitteilungen von Warren et al.^{85,86} ist die Horner-Wittig-Reaktion zur Bildung des Aldehyds aus dem entsprechenden Keton nicht in allen Fällen durchführbar. Der Grund dafür ist, daß das gebildete Ylid instabil ist und die Reaktion daher oft geringe Ausbeute von Vinylether bzw. Aldehyd liefert^{86b}. Nach der Arbeitsvorschrift⁸⁵ wurde versucht, den entsprechenden Vinylether (99) gemäß folgender Abb. 47 (B) zu synthetisieren, um die Ausbeute an Aldehyd zu erhöhen, aber auch dies erbrachte keine befriedigenden Ergebnisse. Weitere Versuche wurden in dieser Reihe nicht mehr gemacht.

Die Versuche zur Verknüpfung des Adamantangerüsts mit Fluoren durch die Reaktion von 2-Iodadamantan (5) und Alkalimetallfluorenderivate^{87,88} oder 9-Formylfluoren⁸⁹ bleiben ohne Erfolg (Abb. 48).

Während dieser Synthesversuche erschienen einige Arbeiten⁹⁰ über die ^{13}C -NMR-Untersuchungen von Lithiumcarbanionen. Nach diesen Literaturangaben liefert ^{13}C -NMR-Beobachtung von Carbonoiden oft nur schwer interpretierbare Ergebnisse. Der Grund liegt darin, daß die Carbonoide nicht als Monomer sondern als oligomer in Lösungsmitteln existieren. Deswegen wurden die Versuche in dieser Reihe abgebrochen.

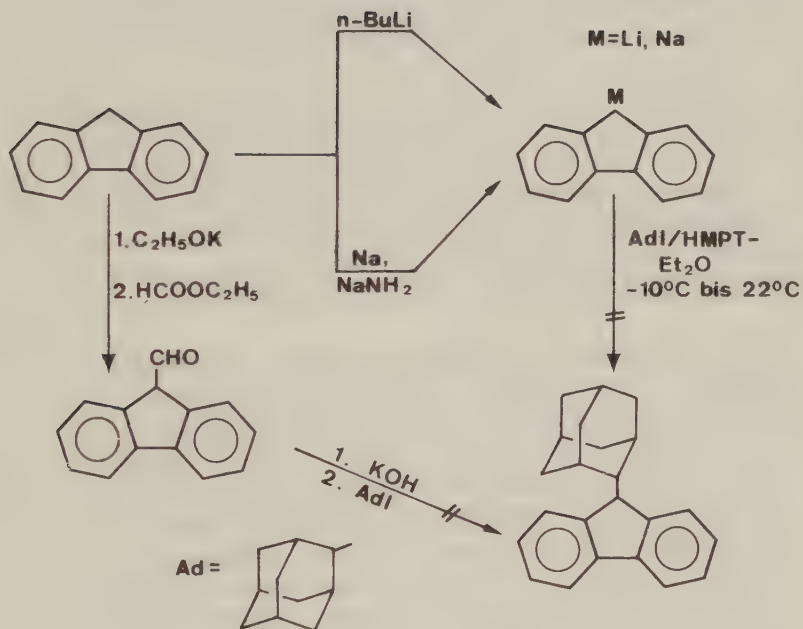


Abb. 48 : Versuche zur Alkylierung von Fluoren mit 2-Iodadamantan.

5. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden 26 fluorierte Adamantanderivate synthetisiert, von denen nur 3 Verbindungen bereits bekannt waren.

Außerdem wurde eine Reihe von silylierten Adamantanderivaten zum ersten Mal hergestellt, deren ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten einen sehr wichtigen Beitrag zum Verständnis der Substituenteneffekte auf die ^{13}C -chemische Verschiebung erbrachten.

Es wurde auch eine Reihe von stannylierten Adamantanderivaten synthetisiert, wobei Besonderheiten des Reagens Me_3SnLi (Substitutionen, Fragmentierungen und Reduktionen) behandelt wurde. Der Reduktionsmechanismus der Reaktion der Alkylbromide und Me_3SnLi wurde durch Kontrollexperimente abgesichert. Der sterische Ablauf der Reaktion $\text{RBr} + \text{Me}_3\text{SnLi} \rightarrow \text{Me}_3\text{SnR}$ wird über Cluster-Strukturen erklärt.

Durch die Horner-Wittig-Reaktion wurde 2-Formyladamantan synthetisiert, und es gelang weiterhin, einige Adamantan-Thioacetale aus diesem Formyladamantan herzustellen. In der vorliegenden Arbeit wurde schwerpunktmäßig versucht, die Übertragungsmechanismen der Substituenteneinflüsse auf die γ_{a} -ständigen Kohlenstoffatome (γ_{a} -Effekt) zu untersuchen, da bei Adamantanderivaten aus den früheren Arbeiten nennenswerte Nichtadditivitäten an einzelnen Signalen nur an den α - und γ -Positionen auftreten. Durch eine große Anzahl von Adamantanderivaten mit Heterosubstituenten der 2. und höherer Perioden mit und ohne freie Elektronenpaare wurde ein wichtiger Beitrag zum Verständnis des γ_{a} -Effekts erhalten.

Man findet eine Hochfeldverschiebung in 2-substituierten Adamantanen für Heterosubstituenten ($\text{X} = \text{OH}, \text{OCH}_3, \text{F}$) der 2. Periode und Tieffeldverschiebung für Substituenten

X = Cl, Br, CH₃, SiMe₃, SnMe₃ und SnPh₃. Der Ersatz des α -Kohlenstoffatoms führt zu einer bedeutenden Tieffeldverschiebung der γ_a -Kohlenstoffsignale.

In ähnlicher Weise findet man für Substituent X auch Tieffeldverschiebung an den Signalen des γ_a -ständigen Kohlenstoffatoms, dessen axialer Wasserstoff durch -CH₃, -OH oder -F Gruppe substituiert ist. Dieser Beitrag ist abhängig von der Elektronegativität des Zentralatoms des Liganden X. Wenn das axiale γ -Wasserstoffatom durch Cl oder Br ersetzt ist, wirkt ein zusätzlicher Beitrag, der den ersten überkompensieren kann und hier tritt nochmal Hochfeldverschiebung auf. Diese Befunde sind auf einen linearen elektrischen Feldeffekt des C ^{α} -X-Dipols zurückzuführen.

Es gilt also für die Richtung, in die sich ein γ_a -Effekt durch Ersatz des axialen γ_H verändert, keine Faustregel, d. h. der γ_a -Effekt ist in komplizierter Weise von der Struktur des betrachteten Moleküls und der Natur der Substituenten abhängig.

Bei 2-substituierten 4^e-fluoradamantanderivaten werden signifikante Nichtadditivitäten an den Atomen C-2 und C-4 (substituiert) und C-9 (unsubstituiert) gefunden wie schon früher bei strukturell verwandten nicht fluorierten Derivaten. Wenn die direkte ¹³C-¹⁹F-Kopplungskonstante (¹J_{C₄F}) gegen die NAE für C-4 aufgetragen sind, findet man eine sehr gute Korrelation, wobei die Variation von ¹J_{CF} im Bereich von ca. 12 Hz liegt. Diese beträchtliche Veränderung der ¹³C-¹⁹F-Kopplungskonstante bei Variation des Substituenten Y an C-2 spiegelt ebenso wie Δ (C-4) die intramolekularen Substituentenwechselwirkungen ($n\sigma^*$) wider.

Erwartungsgemäß wird bei den silylierten und stannylierten Adamantanderivaten praktisch keine Nichtadditivität wie in Derivaten mit Kohlenstoffsubstituenten (z.B. CH₃) beobachtet. Dies bestätigt, daß nicht Heterosubstituenten, sondern

die Beteiligung der freien Elektronenpaare des Substituenten Ursache für die NAE aufgrund der intramolekularen Wechselwirkung ist.

Bei den oben erwähnten Adamantanderivaten findet man auch NAE an C-9. Zunächst scheint ein genereller Beitrag zur NAE an C-9 für alle Substituenten unabhängig von der Existenz freier Elektronenpaare zu existieren, der zu umso positiveren Δ -Werten führt, je elektropositiver der Substituent ist. Zusätzlich kann man einen diamagnetischen Beitrag aus der $n\sigma^*$ -Wechselwirkung der Substituenten mit freien Elektronenpaaren formulieren, der umso größer ist, je stärker die Effekte der Wechselwirkung auf die substituierten Kohlenstoffatome (C-2 und C-4) sind.

Bei den 4^a-substituierten Adamantanderivaten sind die Nicht-additivitäten an C-2 und C-4 klein und positiv. Eine Erklärung für die beobachtete NAE ist vermutlich die direkte Wechselwirkung zwischen X und Y.

6. Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Vorbemerkungen

Für die Dünnschichtchromatographie (DC) fanden mit Kieselgel beschichtete Aluminiumplatten (HF_{254}) der Firma Merck Verwendung. Als Laufmittel dienten Petrolether-Aceton-Gemische. Die Entwicklung der Chromatogramme erfolgte durch die Anfärbung mit Iod-Dampf oder durch Besprühen entweder mit Chromschwefelsäure oder Molybdatphosphat/Cersulfat/Schwefelsäure und anschließendes Erhitzen. ($150-200^{\circ}\text{C}$).

Die Säulenchromatographie (SC) wurde mit Kieselgel als stationäre Phase durchgeführt; dabei bestand die mobile Phase fast immer aus Gemischen von Petrolether und Aceton. Für schwierige Trennungen wurden Lobar-Fertigsäulen der Firma Merck bei 1-3 Bar Überdruck verwendet.

Folgende Abkürzungen gelten für die Lösungsmittel:

PE = Petrolether	DMF = Dimethylformamid
Ac = Aceton	HMPT = Hexamethylphosphor-
THF = Tetrahydrofuran	säuretriamid
EE = Essigester	Py = Pyridin

Die Infrarot-Spektren (IR) wurden mit einem Spektrometer der Firma Shimadzu "IR-400" aufgenommen. Als Lösungsmittel diente Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff. Die Intensitäten der Absorptionsbanden sind durch folgende Abkürzungen charakterisiert:

br = breit
s = stark
m = mittelstark
w = wenig intensiv

Die Lage der Absorptionsbanden wird in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben.

¹H-NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern T-60 von Varian (60 MHz), Varian A-60D und Bruker WP-80 (80 MHz) aufgenommen. Deuteriochloroform mit einem Zusatz von 1% Tetramethylsilan (TMS) als internem Standard wurde als Lösungsmittel verwendet. Die chemischen Verschiebungen sind in der δ -Skala relativ zu TMS angegeben. Für die Trimethylsilyl- und Trimethylstannyladamantane wurde CHCl_3 (ohne TMS; $\delta = 7.27$) als interner Standard benutzt. In Klammern bezeichnen Abkürzungen die Multiplizität der Signale:

s = Singulett,

d = Dublett

t = Triplett

m = Multiplett

¹³C-NMR-Spektren wurden mit den Geräten WH-90 (22.64 MHz) und WM-250 von Bruker mit internem Deuteriumlock aufgenommen. Die Signalzuordnung erfolgte u.a. durch die Aufnahme von "off-Resonance"-Spektren. Deuteriochloroform wurde als Lösungsmittel mit TMS als innerem Standard verwendet.

Massenspektren (MS) wurden auf den Geräten MAT CH-5 und MAT CH-7 der Firma Varian aufgenommen. Bei den silizium- und zinnhaltigen Verbindungen sind nur die Molekül-Ionenpeaks mit dem überwiegenden Isotop (²⁸S: 92.23% bzw. ¹²⁰Sn: 32.4% natürlich Isotopengemisch) angegeben.

6.2 Synthese der Ausgangsverbindungen und sonstigen Derivaten

Alle bromsubstituierten Ausgangsverbindungen wurden durch übliche Arbeitsvorschriften ausgehend von käuflichem 2-Adamantanon (1) synthetisiert^{23,26,29-32}, und die Identifizierung dieser Verbindungen erfolgte durch Vergleich der spektroskopischen (IR, ¹H-NMR, MS)- Daten mit Literaturangaben. Es wird auf die Wiedergabe dieser Daten verzichtet, nur die ¹H-NMR- δ -Werte für die folgenden Isomeren angegeben (Tabelle 20).

Tabelle: 20

Berechnete und experimentelle δ -Werte der Dibromadamantane und der 4-Bromadamantan-2-ole, in ppm. (Lit. 91, 2)

Verbindung	Proton	δ_{H} -Werte	
		ber.*	expt
<u>20</u> und <u>21</u>	2e	4.84	4.70
	4a	5.26	5.10
<u>19</u>	2a, 4a	4.78	4.47
<u>22</u>	2e, 4e	4.55	4.56
<u>15</u>	2e	4.91	4.93
	4a	3.96	4.00
<u>16a</u>	2a	4.02	3.88
	4a	4.63	4.47
<u>17</u>	2e	3.73	3.85
	4e	4.47	4.62
<u>18</u>	2a	4.44	4.46
	4e	4.76	4.78

* $\delta_{\text{H}\alpha}(\text{OH}) = 3.85$

$\delta_{\text{H}\alpha}(\text{Br}) = 4.68$

Die Verbindung 118, die zum Vergleich des γ_a -Effektes auf ^{13}C -chemische Verschiebungen notwendig war, wurde aus dem entsprechenden 4^e-Hydroxy-adamantan-2-on durch Wittig-Reaktion und Hydrierung hergestellt. Andere Verbindungen 102 - 117 und 119-121 wurden nicht selbst synthetisiert, sondern es wurden die Daten aus der Literatur benutzt.

6.3 Synthese der fluorierten Adamantanderivate

Die experimentelle Durchführung der Versuche und die physikalischen Daten der Verbindungen 29 - 32, 34 - 37, 41 - 42, 44 - 53 sind bereits in der experimentellen Arbeit zur Zulassung als Doktorand an der Abteilung Chemie der Ruhr-Universität beschrieben worden. Im folgenden sind nur die restlichen fluorierten Adamantanderivate beschrieben.

6.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Fluorierung mit (HF)_x Pyridin/NaF³⁶

Man legt die angegebene Menge des entsprechenden Alkohols mit einer vierfach molaren Menge von Natriumfluorid in einem Teflonkolben vor. Danach fügt man unter Rühren (vorsichtig) 7-8 ml 70% iger Polyfluorwasserstoff/Pyridin-Lösung (E. Merck) pro Molarmenge des Alkohols hinzu und setzt sofort einen Teflonstopfen auf. Das Reaktionsgemisch wird 2-4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend gießt man 100 ml Eis/Wasser auf das Gemisch, wobei ein weißer Niederschlag anfällt. Man extrahiert die Mischung mehrmals mit Ether, und nach dem Waschen mit NaHCO_3 -Lösung und Wasser werden die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet, filtriert und eingedampft. Das so erhaltene

Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt.

Obwohl die 70%ige-Lösung von $(\text{HF})_x \cdot \text{Pyridin}$ relativ stabil ist, sollte man die Reaktion in einem sehr gut arbeitenden Abzug (Stinkraum) durchführen. Tragen von Gummihandschuhen und Schutzbrille ist auf jeden Fall erforderlich. Die benötigten Glasapparaturen (Pipette, Trichter) sollten möglichst bald mit Wasser und Kaliumpermanganat-Lösung gewaschen werden, weil die Glasapparaturen von HF angegriffen werden.

Folgende Verbindungen wurden nach dieser Methode dargestellt:

2^{e} , 4^{e} -Difluoradamantan (54) und 52, 53

Ansatz: 0.302 g (1.78 mmol) Gemisch von 44, 45

0.350 g (8.33 mmol) NaF

15 ml 70% ige $(\text{HF})_x \cdot \text{Py}$ -Lösung

Nach vierstündigem Rühren und Aufarbeitung erhält man einen Feststoff (0.5508 g). Das so erhaltene Rohprodukt mit etwas Ausgangsmaterial wird chromatographisch gereinigt und die verschiedenen Komponenten abgetrennt.

SC: PE/Ac = 50:1

1. Fraktion: 80 mg = 26% von 52

2. Fraktion: 96 mg = 31% (Gesamtausbeute) von 54, 53

Nach dem ^{13}C -Spektrum ist diese Fraktion ein Gemisch von 54 und 53 und ganz wenig 52, deren Signalzuordnung ohne Schwierigkeiten möglich war.

IR: u.a. 2900, 2850 (s, CH); 1450 (m); 1360 (m); 1105 (s);
1095 (s); 1005 (s); 995 (s).

^1H -NMR: 4.86 (d, $J_{\text{HF}} = 51$ Hz, 2H), 4.53 (d, $J_{\text{HF}} = 52$ Hz, 2H),
2.52 - 1.38 (m, restl. 24H).

MS: 172 (80%, M^+); 152 (100%); 110 (31%); 97 (36%); 79 (77%).

^{13}C -NMR: siehe Tabelle 7.3 und 7.4

1-Fluorbicyclo[3.3.1]nonan-3-on (55b)

Ansatz: 0.520 g (3.38mmol) 1-Hydroxy-bicyclo[3.3.1]nonan-3-on (55a)

0.700 g (16.67 mmol) NaF

15 ml $(\text{HF})_x$ Pyridin-Lösung

15 Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur.

SC: PE/Ac = 20:1

Ausbeute: 0.4115 g = 78% von 55b

IR: 2910; 2875 (s, CH); 1700 (s, C=O); 1460 (m,); 1335 (m); 1315 (m); 1100 (s); 1060 (s); 980 (s).

^1H -NMR: 2.75-2.37 (m, 5 H); 2.05-1.42 (m, restl. 8 H)

MS: 156 (87%, M^+); 136 (10%, $\text{M}^+ - \text{HF}$); 113 (100%); 99 (74%); 95 (49%); 86 (42%); 56 (67%); 54 (79%); 41 (59%).

^{13}C -NMR: siehe Tabelle 7.4

Behandlung von 4^a-Hydroxy-2-adamantanon (10) mit
 $(\text{HF})_x$ Pyridin-NaF

Ansatz: 0.320 g (1.93 mmol) von 10

0.360 g (8.57 mmol) NaF

15 ml $(\text{HF})_x$ Pyridin-Lösung

Reaktionszeit 7 Stunden bei Raumtemperatur; anschließend über Nacht bei 40 - 45°C.

Von dem erhaltenen Rückstand wurde nur Ausgangsmaterial durch Reinigung auf der Säule zurückgewonnen (230 mg).

6.3.2 Darstellung der 2-Methylen-adamantanderivate

Die Wittig-Reaktion wurde unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Argonatmosphäre und sorgfältig getrocknetem Lösungsmittel durchgeführt. Die angegebene Menge des entsprechenden Methylphenylphosphoniumiodids oder -bromids (1.2-1.5-fach molare Menge des Ketons) wird in einem 250 ml Dreihalskolben, der zuerst mit Argon gespült wird, in 5 - 15 ml abs. THF oder Ether vorgelegt. Unter Rühren tropft man langsam die 1.5-fach molare Menge n-Butyllithium zu, wobei sich das Reaktionsgemisch gelb-orange bzw. orange-rot färbt. Man läßt die Mischung 30 Minuten rühren und danach die berechnete Menge Keton in ca. 5-10 ml THF langsam zutropfen. Im Verlauf der Reaktion wird die Lösung langsam farblos oder leicht gelblich. Das Reaktionsgemisch wird 4-6 Stunden gerührt, auf 200 ml Eis/Wasser gegossen und 15-20 Minuten nachgerührt. Es wird mehrfach mit Ether extrahiert, über MgSO_4 getrocknet und eingedampft (Badtemperatur 30-35°C). Das so erhaltene Rohprodukt (meistens Öl) wird chromatographisch gereinigt.

Folgende Verbindung und 11, 12 wurden nach dieser Methode hergestellt:

4^a-Fluor-2-methylen-adamantan (33)

Ansatz: 2.0 g (4.95 mmol) $\text{Ph}_3\text{PCH}_3\text{I}$ in 15 ml Ether
3.6 ml n-Butyllithium
0.47 g (2.8 mmol) 31 in 15 ml Ether
4 Stunden Reaktionszeit

SC: PE/Ac = 100:1

Ausbeute: 146 mg = 31% von 33

IR: u.a. 3075 (w, C=CH₂); 2925, 2865 (s, CH); 1670 (m, C=CH₂);
1460 (m); 1378 (m); 1095 (s); 1000 (s); 895 (s).

¹H-NMR: 4.66 (d, J_{HF} = 50 Hz, 1 H); 4.61, 4.57 (J_{AB} = 7 Hz,
2 H, C=CH₂); 2.73-1.38 (m, restl. 12 H).

MS: 166 (100%, M⁺); 151 (7%, M⁺-Me); 146 (4%, M⁺-HF);
91 (42%); 79 (35%).

¹³C-NMR: siehe Tabelle 7.4

4^a-Fluor-2^a-methyladamantan (43)

146 mg (0.88 mmol) 33 werden in 50 ml absolutem THF gelöst.
Man füllt die Lösung in das Hydriergefäß mit einer Spatel-
spitze Palladium/Aktivkohle sowie zwei Tropfen Perchlorsäu-
re. Man rührt das Gemisch bei Raumtemperatur und Atmosphä-
rendruck mit Wasserstoff über Nacht. Nach beendeter Hydrie-
rung filtriert und wäscht man zweimal mit 5% iger NaHCO₃-
Lösung und extrahiert mit Chloroform. Die organische Phase
wird mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert
und eingedampft. Das erhaltene Rohprodukt wird chromatograp-
hisch (PE als Laufmittel) gereinigt.

Ausbeute: 103,5 mg = 70% von 43

IR: 2890; 2845 (s, CH); 1440 (m); 1080 (s); 1010 (m);
970 (s);

¹H-NMR: 4.61 (d, J_{HF} = 51 Hz, 1 H); 2.71-1.36 (m, restl.
13 H); 1.1 (s, 3 H, CH₃).

MS: 168 (39%, M⁺); 153 (54%, M⁺-Me) 133 (37%, M⁺-Me-HF);
91 (50%); 79 (56%).

¹³C-NMR: siehe Tabelle 7.4

6.3.4 Darstellung der Methoxyimino-adamantanderivate

Arbeitsvorschrift²³

Das Keton wird mit einem Überschuß von Methoxyamin-hydrochlorid und Natriumacetat in 20 ml Wasser suspendiert. Dann wird das Reaktionsgemisch unter Rühren 4 Stunden bei 60°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Mischung mit Methylenchlorid (3x75 ml) extrahiert, neutralisiert mit 5% iger NaHCO₃-Lösung und mit Wasser zweimal gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und eingedampft. Das erhaltene Öl kristallisiert langsam beim Abkühlen. Das Rohprodukt wird chromatographisch gereinigt. Die anti-syn-Isomeren werden durch Fertigsäule getrennt.

Folgende Verbindungen wurden nach dieser Methode hergestellt:

anti-2-Methoxyimino- und syn-2-Methoxyimino-4^e-fluor-adamantane (38, 39)

Ansatz: 300 mg (1.79 mmol) 30
250 mg (2.99 mmol) NH₂-OCH₃·HCl
250 mg (3.05 mmol) NaOAc

SC: Fertigsäule: PE/Ac = 50:1

1. Fraktion: 98 mg von 38 (anti-Isomer)

IR: u.a. 2915; 2855 (s, CH); 2825 (m, OCH₃); 1640 (m, C=N);
1450 (s); 1370 (m); 1030 (s); 990 (s); 890 (s).

¹H-NMR: 4.55 (d, J_{HF} = 50 Hz, 1 H); 3.78 (s, 3 H, OCH₃)
3.43 (1 H, H-syn an C-1); 2.80 (1 H, H-anti an C-3);
2.45-1.35 (m, restl. 10 H).

MS: u.a. 197 (70%, M^+); 166 (28%, M^+-OCH_3); 146 (32%, M^+-OCH_3-HF); 91 (41%); 81 (48%); 79 (100%); 67 (40%); 41 (76%); 39 (46%).

^{13}C -NMR: siehe Tabelle 7.3

2. Fraktion: 108 mg als Gemisch von 38 und 39

3. Fraktion: 55 mg von 39 (syn-Isomer)

IR: u.a. 2925; 2860 (s, CH); 2825 (m, OCH_3); 1640 (m, C=N); 1450 (m); 1370 (m); 1030 (s); 995 (s); 890 (s).

1H -NMR: 5.15 (d, J_{HF} = 49 Hz, 1 H); 3.80 (s, 3 H, OCH_3); 3.40 (1 H, H-syn an C-3); 2.8 (1 H, H-anti an C-1); 2.32-1.32 (m, restl. 10 H).

MS: 197 (92%, M^+); 166 (32%); 146 (45%); 91 (41%); 79 (100%); 41 (58%); 39 (43%).

^{13}C -NMR: siehe Tabelle 7.3

Das Syn-Isomere (39) konnte nicht vollständig von 38 getrennt werden, aber die Identifizierung war durch ^{13}C -NMR-Signale möglich. Die Gesamtausbeute betrug 74%. Das Verhältnis zwischen 38 und 39 war ca. 2:1.

Anti-2-Methoxyimino-4^a-fluor-adamantan (40)

Ansatz: 300 mg (1.79 mmol) 31

250 mg (2.99 mmol) $NH_2-OCH_3 \cdot HCl$.

SC: PE/Ac = 20:1

Ausbeute: 296.5 mg = 84% von 40

IR: u.a. 2875; 2835 (s, CH); 2800 (m, OCH₃); 1635 (m, C=N);
1440 (s); 1360 (m); 1020 (s); 975 (s); 880 (s).

¹H-NMR: 4.78 (d, J_{HF} = 50 Hz, 1 H); 3.80 (s, 3 H, OCH₃);
3.43 (1 H, H-syn an C-1); 2.80 (1 H, H-anti an C-3);
2.54-1.63 (m, restl. 10 H).

MS: 197 (100%, M⁺); 166 (55%); 146 (41%); 119 (35%); 104
(41%); 98 (46%); 79 (88%); 41 (55%).

¹³C-NMR: siehe Tabelle 7.4

6.4 Darstellung der Trimethylsilyl-adamantanderivate

6.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

Da Organolithium-Verbindungen sehr reaktionsfähig und empfindlich gegenüber Luft oder Feuchtigkeit sind, wurden alle Reaktionen zur Silylierung unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in wasserfreien Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt. Vor der Umsetzung wurden die Glasapparaturen (Kolben, Pipette, Trichter und Rührstab) drei Stunden auf 120°C erhitzt und mit Argon gespült. THF als Lösungsmittel wurde über Lithiumaluminiumhydrid eine Stunde unter Rückfluß gekocht unter Argon abdestilliert und sofort verwendet.

6.4.2 2-Trimethylsilyl-adamantan (56)

a) Aus 2-Bromadamantan/Li/Me₃SiCl/THF: In einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Trockenrohr legt man unter Argon 100 mg (14.49 mg-Atom) Lithium-Schnitzel in 5 ml absolutem THF vor. Danach läßt man unter Eiskühlung eine Lösung von 0.6432 g (5.92 mmol) Trimethylchlorsilan in 5 ml THF zutropfen. Das Reaktionsgemisch wird auf -8°C abgekühlt, und eine Lösung von 0.2314 g (1.08 mmol) 2-Bromadamantan (4) in 10 ml THF innerhalb 15 Minuten zugegeben und 2 1/2 h bei -8°C bis -5°C gerührt. Das überschüssige Lithium wird über Glaswolle abfiltriert, und die organische Phase wird mit gesättigter wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert und 3 mal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingedampft. Das Rohprodukt (0.1735 g) erweist sich nach ¹³C-NMR und Massenspektrum als ein Gemisch von 2-Trimethylsilyl-adamantan (56) und 2,2'-Biadamantan (57). Umkristallisation von 57 aus Aceton ergab 56 mit etwas

2,2'-Biadamantan. Das Verhältnis zwischen 56 und 57 war ca. 1:1.

b) Aus 2-Bromadamantan/Li/Br₂/Me₃SiCl/THF: 0.193 g (27.97 mg-Atom) Lithium-Schnitzel und zwei Tropfen Brom werden unter Argon bei 0°C in 10 ml THF in einem Dreihalskolben 1/2 Stunde gerührt, wobei die Oberfläche des Lithiums silbrig wird. Dann wird eine Lösung von Me₃SiCl (0.284 g; 2.61 mmol) in 5 ml THF zugegeben. Eine Lösung von 4 (0.508 g; 2.36 mmol) in 15 ml THF wird ganz langsam zugetropft und 2 Stunden nachgerührt. Nach der Aufarbeitung, die oben beschrieben ist, wird ein Rückstand (0.2544 g) erhalten. Das Rohprodukt enthält auch 56 und 57 (ca. 3:1).

Eine andere Umsetzung bei -15°C (0.16 g Li (23.18 mg-Atom); 2 Tropfen Br₂; 0.4188 g (3.85 mmol) Me₃SiCl; 0.508 g (2.36 mmol) 2-Bromadamantan ergab 56 mit einer Spur 57. Das Rohprodukt wird über eine Säule (Kieselgel) gereinigt (PE als mobile Phase).

Ausbeute: 0.2503 g = 51% von 56

IR: u.a. 2885, 2840 (s, CH), 1450 (m), 1095 (s).

¹H-NMR: 2.20-1.3 (m, 15H); 0.06 (s, 9H, Me₃Si)

MS: u.a. 208 (12%, M⁺); 193 (27%, M⁺-Me); 135 (35%); 73 (100% ; Si⁺Me₃).

¹³C-NMR: siehe Tabelle 7.1

c) Aus 2-Bromadamantan/Me₃SiLi/HMPT-THF:

(1) Darstellung von Trimethylsilyllithium (Me_3SiLi) nach Still⁵². Eine Lösung von 0.5 ml (2.5 mmol) Hexamethyldisilan in 2 ml trockenem HMPT wird in einem 100 ml Dreihalskolben bei 0°C unter Argon vorgelegt. Danach läßt man Methyl-lithium (0.9 ml; 2.5 mmol) in Ether (5%iger Lösung) unter Rühren mit einer Spritze durch ein Gummiseptum langsam zu-tropfen, und die entsprechende rote Lösung wird 15 Minuten nachgerührt, dabei wird die Lösung von Me_3SiLi tief rot.

(2) Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Silylierung mit Me_3SiLi /HMPT-THF

10 ml abs. THF werden zur Lösung von Me_3SiLi in HMPT zu-gegeben (rot-gelblich). Sofort wird die Reaktionsmischung auf -40°C abgekühlt, und eine Lösung von 4 (0.330 g; 1.53 mmol) in 3 ml THF wird innerhalb 5 Minuten unter Rühren zu-getropft. Die Reaktionsmischung wird nach 15 Minuten gelb-lich und entfärbt sich völlig innerhalb 1/2 Stunde. Nach 3 stündigem Rühren wird die Mischung durch eine ges. wäßrige NH_4Cl -Lösung hydrolysiert und mit Ether (3 x 50 ml) extra-hiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und eingedampft. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (PE als Laufmittel).

1. Fraktion: 70 mg = 76% von 56 (Ausbeute bezogen auf ver-brauchtes Ausgangsmaterial)

2. Fraktion: 0.2342 g von 4 (71%)

6.4.3 4-Trimethylsilyl-adamantan-2-one (58, 59)

a) Aus 4^e-Bromadamantan-ethylenacetale (23) mit $\text{Li}/\text{Br}_2/\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{THF}$

Nach Arbeitsvorschrift (6.4.2.b) wird eine Suspension

von Lithium (0.7730 g, 112.02 mg-Atom) in 5 ml THF und 15 ml Me_3SiCl in 10 ml THF bei 0°C in einem Dreihalskolben in Gegenwart von Br_2 vorgelegt. Eine Lösung von 4^e-Bromadamantanethylenacetal (23) (2.5 g; 9.16 mmol) in 10 ml THF wird unter Rühren bei -17°C zugetropft. Die Reaktion, die sich dünn-schicht-chromatographisch verfolgen läßt (PE/Ac = 10:1), ist nach einer halben Stunde fast beendet. Die Reaktionsmischung wird weitere 3 Stunden bei dieser Temperatur nachgerührt. Übliche Aufarbeitung ergibt ein Öl, das ein Gemisch (vier Flecken bei DC) von silylierten Ketonen und Acetalen (IR: $1695 (>\text{C}=\text{O}) \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.1, 0.07 (\text{s}, \text{Me}_3\text{Si})$; $3.97, 3.92 (\text{s}, <\text{O})$) ist.

Das so erhaltene braune Öl (2.4425 g) wird in 100 ml Methanol, 5 ml H_2O und 50 ml 2n HCl aufgenommen und unter Rückfluß 3 Stunden gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Methanol am Rotationsverdampfer abgedampft. Das ölige Rohprodukt wird mit NaHCO_3 (5%iger Lösung) neutralisiert, mit Methylenchlorid (4 x 75 ml) extrahiert, über MgSO_4 getrocknet, filtriert und eingedampft. Das ölige Rohprodukt wird über eine Fertigsäule (PE/Ac = 40:1) in die Komponenten getrennt.

1. Fraktion: 1.1268 g = 56% von 4^a-Trimethylsilyladamantan-2-on (58)

IR: u.a. 2900, 2845 (s, CH); 1695 (s, $\text{C}=\text{O}$); 1440 (m), 1240 (br, m, SiMe); 1060 (m); 910 (w); 885 (w); 830 (s, SiMe₃).

$^1\text{H-NMR}$: 2.60 (2H, an C-1, C-3); 2.20-1.5 (m, 11 H); 0.08 (s, 9H, SiMe₃).

MS: u.a. 222 (42%, M^+); 207 (21%, $\text{M}^+ - \text{Me}$); 179 (37%); 151 (7%); 91 (12%); 73 (100%).

^{13}C -NMR: siehe Tabelle 7.5

2. Fraktion: 0.4682 g = 23% von 4^e-Trimethylsilyladamantan-2-on (59).

IR: u.a. 2890, 2845 (s, CH); 1695 (s, C=O); 1440 (m); 1240 (br, m); 1105 (m); 1040 (s); 905 (m); 885 (w); 820 (s).

^1H -NMR: 2.65 (2H an C-1, C-3); 2.23-1.33 (m, 11H); 0.18 (s, 9H, SiMe₃).

MS: u.a. 222 (18%, M⁺); 207 (18%, M⁺-Me); 179 (14%); 152 (11%); 79 (30%); 73 (100%).

^{13}C -NMR: siehe Tabelle 7.5

b) Aus 4-Bromketonen mit Me₃SiLi/HMPT-THF:

Eine Lösung von 0.3319 (1.45 mmol) 7 in 5 ml THF wird unter Rühren zu einer Lösung von Me₃SiLi in HMPT-THF (wie in 6.4.2c beschrieben) bei -10°C zugetropft, wobei nach einer halben Stunde die Reaktion beendet ist (Entfärbung). Das Reaktionsgemisch wird noch 1 1/2 Stunden nachgerührt und dann aufgearbeitet. Es wird ein Rückstand mit Ausgangsmaterial erhalten, der über Kieselgel chromatographiert wird (PE/Ac = 50:1).

1. Fraktion: 21 mg silylierte Produkte (Gemisch)

^1H -NMR-Spektrum zeigt Signal von -SiMe₃ und keine Adamantyl-Protonen

2. Fraktion: 34.7 mg = 22% von 58 und 59 als Gemisch (bezogen auf verbrauchtes Ausgangsmaterial).

3. Fraktion: 167 mg von 7 (50%)

2. Ansatz: 0.3706 g (1.62 mmol) 8 in 5 ml THF, Me_3SiLi in HMPT (0.5 ml $\text{Me}_3\text{Si-SiMe}_3$ in 2 ml HMPT und 0.9 ml MeLi in Ether).

Die Versuchsdurchführung erfolgte wie oben beschrieben und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (PE/Ac = 10:3).

1. Fraktion: 26.1 mg silylierte Produkte (Gemisch)

2. Fraktion: 43.2 mg = 23% von 58 und 59

3. Fraktion: 172 mg 8 (46%).

Behandlung von 8 mit Li/Br₂/Me₃SiCl/THF

Die Umsetzung von 0.450 g (1.97 mmol) 8 mit 230 mg (33.3 mg Atom) Li, 2 Tropfen Br₂ in 5 ml THF und 2 ml Me₃SiCl (Versuchsdurchführung erfolgte wie 6.4.2b) ergab ein Rohprodukt, das säulenchromatographiert wurde (PE als Laufmittel).

1. Fraktion: 0.2265 g = 77% von 2-Adamantanon (1)

2. Fraktion: 46 mg = 15% von 2

Die beiden Produkte wurden spektroskopisch und auch durch den Vergleich mit authentischen Proben mittels DC identifiziert

Behandlung von 1 mit Li/Br₂/Me₃SiCl/THF

Die Behandlung von 0.3135 g (2.09 mmol) 1 mit 134 mg (19.42 mg-Atom) Li, 2 Tropfen Br₂ in 5 ml THF und 0.2533 g (2.33 mmol) Me₃SiCl (Versuchsdurchführung erfolgte wie in 6.4.2b) ergab ein Rohprodukt, das säulenchromatographiert wurde (PE als Laufmittel):

1. Fraktion: 60 mg = 12% von 2-Trimethylsilyloxy-2-methyladamantan (64)

IR: u.a. 2875, 2840 (s, CH); 1440 (m); 1350 (m), 1255 (m, SiMe); 1110 (s); 980 (s); 810 (s, Si-Me)

¹H-NMR: 2.8-1.43 (m, 14 H), 1.37 (s, 3 H, CH₃) 0.12 (s, 9 H, OSiMe₃);

MS: u.a. 238 (1%, M⁺); 223 (85%, M⁺-Me); 151 (29%); 133 (4%); 91 (12%); 75 (100%); 73 (37%).

^{13}C -NMR: 39.9 (C-1), * (C-2), 39.9 (C-3), 33.4 (C-4), 27.4 (C-5), 38.7 (C-6), 27.7 (C-7), 35.0 (C-8), 33.4 (C-9), 35.0 (C-10), 26.9 (Me), 2.58 (SiMe₃)

Dieses Produkt hydrolysiert leicht zu 2-Hydroxy-2-methyl-adamantan (67)

IR: u.a. 3580 (w,OH); 2880, 2835 (s, CH); 1440 (m); 1370 (m); 1100 (m), 900 (s).

MS: u.a. 166 (1%, M⁺); 151 (100%, M⁺-Me); 148 (15%, M⁺-H₂O); 133 (7%); 91 (17%); 79 (27%); 43 (30%).

^1H -NMR: 2.27 (1 H, OH); 2.11-1.45 (m, 14 H); 1.30 (s, 3 H, CH₃).

^{13}C -NMR: 39.2 (C-1), 72.2 (C-2), 39.2 (C-3), 33.0 (C-4), 27.1 (C-5), 38.4 (C-6), 27.6 (C-7), 35.2 (C-8), 33.0 (C-9), 35.2 (C-10), 27.4 (Me).

2. Fraktion: 190 mg = 25% von 65

3. Fraktion: 97 mg = 10% von 66

Die spektroskopischen Daten der Produkte 65 und 66 stimmen mit denen der Literatur⁵⁶ überein.

6.4.4 Darstellung von 2^e-Hydroxy-4^a-trimethylsilyl-adamantan (62) und 2^e-Hydroxy-4^e-trimethylsilyl-adamantan (63)

Ansatz: 0.1375 g (19.92 mg-Atom) Li und 2 Tropfen Br₂ in
5 ml THF
4 ml (ca. 29.49 mmol) Me₃SiCl in 15 ml THF
0.272 g (1 mmol) 24 in 10 ml THF

* vermutlich von CDCl₃-Signal verdeckt.

Die Versuchsdurchführung erfolgte wie 6.4.2b, nur nach 3 stündigem Rühren bei -17°C läßt man die Mischung auf Raumtemperatur (22°C) kommen und rührt weiter über Nacht. Nach der Hydrolyse der verbliebenen silylierten Acetale erhält man einen Rückstand (0.270 g), der sich durch Fertigsäule auftrennen läßt (PE:Ac = 100:1.5):

1. Fraktion: 47.5 mg = 22% von 58

2. Fraktion: 105 mg = 48% von 59

3. Fraktion: 72 mg Rückstand, den chromatographiert man weiter mit Chloroform als mobile Phase.

3a. Fraktion: 32.5 mg = 15% von 62

IR: 3575 (m, OH); 2860, 2825 (s, CH); 1435 (m); 1230 (m); 1080 (s); 990 (s); 810 (s).

^1H -NMR: 4.0 (1 H an C-2); 2.23-1.33 (m, 14 H); 0.13 (s, 9 H, Me_3Si).

MS: u.a. 224 (10%, M^+); 209 (4%); 207 (18%); 206 (3%, $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$); 150 (7%); 134 (86%); 92 (62%); 91 (33%); 73 (100%).

^{13}C -NMR: siehe Tabelle 7.5

3b Fraktion: 23.1 mg = 10% von 63

IR: u.a. 3575, 3400 (br, OH); 2875, 2825 (s, CH); 1445 (m); 1040 (m); 1000 (s); 895 (s).

$^1\text{H-NMR}$: 3.92 (1 H an C-2); 2.42-1.35 (m, 14 H); 0.15 (s, 9 H, SiMe_3)

MS: u.a. 224 (1%, M^+); 207 (2%); 152 (7%); 135 (11%); 134 (100%); 92 (58%); 91 (27%); 79 (54%); 73 (18%);

$^{13}\text{C-NMR}$: siehe Tabelle 7.5

Diese Fraktion enthält ein bißchen 2, das leicht durch $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren identifiziert wird.

3c Fraktion: 5 mg = 3% von 2

6.4.5 Darstellung von 2^a-Hydroxy-4^e-trimethylsilyl-adamantan 68 und 63

a) Darstellung von Zinkborhydrid-Reagenz:^{57b} Eine Mischung von trockenem Zinkchlorid (4 g, 0.029 mol) und 150 ml abs. Ether wird 2-3 Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei fast alles ZnCl_2 gelöst wird. Man läßt die Mischung einige Stunden stehen und dekantiert vorsichtig. Danach tropft man diese Lösung unter Rühren zu einer Suspension von Natriumborhydrid (2.7 g, 0.069 mol) in 150 ml abs. Ether. Die Mischung wird über Nacht bei Feuchtigkeitsausschluß gerührt. Man läßt den weißen Niederschlag (NaCl) ausfallen (2-3 Tage). Dann wird die klare Lösung von $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ durch Dekantieren in eine Glasflasche mit Stopfen gegossen und im Kühlschrank aufbewahrt.

b) Allgemeine Arbeitsvorschrift für Zinkborhydrid-Reduktion.

Das entsprechende 4-Halogenadamantanon wird in abs. THF

gelöst und mit einem Überschuß an $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ -Lösung versetzt. Unter Rückfluß rührt man das Reaktionsgemisch 5-15 Stunden. Nach dem Abkühlen wird überschüssiges Reagenz durch Ausschütteln mit Essigsäure entfernt. Das Lösungsmittel wird eingedampft, und der Rückstand wird mit Methanol versetzt und eingedampft. Das Rohprodukt wird anschließend chromatographisch gereinigt.

Folgende Verbindungen wurden nach dieser Methode synthetisiert:

Ansatz: 326 mg (1.47 mmol) 61 in 25 ml THF

7 ml $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ -Lösung

15 Stunden Reaktionszeit

Das erhaltene Rohprodukt, das ein Gemisch von 62 und 68 ist, wird chromatographisch (PE/Ac = 10:1) gereinigt. Die beiden Produkte konnten nicht getrennt, aber mit Hilfe von ^{13}C -NMR-Spektren leicht identifiziert werden.

Ausbeute 0.2191 g = 67% als Gemisch von 63 und 68

IR: u.a. 3600 (br, OH); 2830 (br, s, CH); 1440 (m); 1240 (m); 1010 (m); 895 (s); 830 (s).

^1H -NMR: 3.92 (1 H an C-2); 2.28-1.37 (m, 14 H); 0.16 (s, 9 H, Me_3Si).

MS: u.a. 224 (9%, M^+); 209 (6%, $\text{M}^+ - \text{Me}$); 206 (20%, $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$); 134 (58%); 91 (60%); 75 (80%); 73 (100%); 45 (42%).

^{13}C -NMR von 68: siehe Tabelle 7.5

6.4.6 2^e-Brom-4^e-trimethylsilyl-adamantan (73)

140 mg (0.63 mmol) des Gemisches von 63 und 68 werden bei 0°C in 15 ml Phosphortribromid gelöst, und man fügt 50 mg Phosphorpentabromid zu. Das Reaktionsgemisch wird unter Feuchtigkeitsausschluß bei 0°C 8 Stunden gerührt und auf Eis/Wasser gegossen. Danach fügt man langsam Ether (unter Eiskühlung) zu (sehr vorsichtig!), und extrahiert mehrmals mit Ether. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingedampft. Das erhaltene Rohprodukt (Öl) wird säulenchromatographisch (PE/Ac = 10:1) gereinigt. Das farblose Öl erstarrt langsam.

Ausbeute: 113.4 mg = 63% von 73

IR: u.a. 2875, 2830 (s, CH); 1440 (s); 1240 (br, s, SiMe₃); 890 (s); 810 (s).

¹H-NMR: 4.81 (1 H an C-2); 2.6-1.3 (m, 14 H); 0.18 (s, 9 H, Me₃Si).

MS: u.a. 278, 276 (2%, M⁺; ⁸¹Br, ⁷⁹Br); 273, 271 (3%, M⁺-Me); 208 (3%); 207 (20%); 134 (69%); 91 (36%); 73 (100%).

¹³C-NMR: siehe Tabelle 7.5

6.4.7 Darstellung von 2^a-Hydroxy-4^a-trimethylsilyladamantan (69)

Ansatz: 274 mg (1.23 mmol) 60 in 25 ml THF

7 ml Zn(BH₄)₂-Lösung

15 Stunden Reaktionszeit

Das erhaltene Rohprodukt, das wenig 2-Adamantanol (2) enthält, wird chromatographisch gereinigt (PE/Ac = 50:1):

Ausbeute: 0.2002 g = 72% von 69

IR: u.a. 3595, 3400 (br, OH); 2875, 2830 (s, CH); 1440 (m); 1240 (m); 1080 (m); 1010 (m); 900 (m); 830 (s).

^1H -NMR: 3.93 (1 H an C-2); 2.3-1.71 (m, 14 H); 0.13 (s, 9 H, Me_3Si).

MS: u.a. kein base-Peak, 209 (7%, $\text{M}^+ - \text{Me}$); 134 (41%); 92 (39%); 75 (100%); 73 (21%).

^{13}C -NMR: siehe Tabelle 7.5

6.4.8 Darstellung von 2-Dicyanomethylen-4^e-trimethylsilyl-adamantan (70)

163 mg (0.73 mmol) 60 werden in 25 ml Benzol gelöst und mit 0.5 g Malodinitril³¹ und 6 Tropfen Piperidin umgesetzt. Unter Rückfluß wird das Reaktionsgemisch 15 Stunden gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit 15%iger HCl sowie sowie mit 10%iger NaOH und Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet, filtriert und eingedampft. Das erhaltene Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie mit PE als Laufmittel gereinigt.

Ausbeute: 126.1 mg = 65% von 70

IR: u.a. 2990, 2855 (s, CH); 2210 (m, CN); 1570 (s, C=C); 900 (m); 850 (s); 825 (s);

^1H -NMR: 3.3 (2 H an C-1 und C-3); 2.4-1.3 (m, 11 H); 0.18 (s, 9 H, Me_3Si).

MS: u.a. 270 (23%, M^+); 255 (17%, M^+-Me); 229 (6%); 73 (100%);
59 (15%); 45 (11%).

^{13}C -NMR: siehe Tabelle 7.5

6.4.9 4-Trimethylsilyl-2-methylen-adamantane (71 und 72)

Zutropfen unter Rühren von 12 (0.1285 g, 0.57 mmol) in 5 ml THF zu einer Lösung von Me_3SiLi (Arbeitsvorschrift wie 6.4.2c) bei $-12^\circ C$ und übliche Aufarbeitung ergaben ein öliges Rohprodukt, das chromatographisch gereinigt (PE als mobile Phase) wurde.

Es erwies sich als Gemisch der beiden Epimeren (DC:PE) im Verhältnis ca. 2:1.

Ausbeute: 106.2 mg = 85% von 71 und 72

IR: u.a. 2860, 2825 (s, CH); 1635 (m, $>C=CH_2$); 1235 (m);
880 (m); 810 (s).

1H -NMR: 4.63, 4.50 (s, 2 H, $>C=CH_2$; 2.56 (2 H an C-1 und C-3); 2.13-1.55 (m, 11 H); 0.23, 0.12 (s, 9 H, $SiMe_3$).

MS: u.a. 220 (11%, M^+); 205 (9%, M^+-Me); 148 (25%); 133 (12%, M^+-SiMe_3); 91 (17%); 73 (100%); 59 (18%).

^{13}C -NMR: Wegen der Überlappung war die Signalzuordnung nicht möglich.

6.4.10 2^e,4^e-Bis-trimethylsilyl-adamantan (76) und 2^a,4^a-Bis-trimethylsilyl-adamantan (77)

a) Aus dem Dibromid (22) mit $Me_3SiLi/HMPT$ -THF: Eine Lösung von 0.2792 (0.95 mmol) 22 in 5 ml THF wurde unter

starkem Rühren zu einer Lösung von Me_3SiLi in HMPT-THF (Arbeitsvorschrift 6.4.2c) bei -15°C zugetropft. Die Mischung entfärbte sich innerhalb 1/2 Stunde bei -10°C , wurde bis zur Erreichung der Temperatur von 0°C nachgerührt und aufgearbeitet. Das ölige Rohprodukt wurde chromatographisch (PE als mobile Phase) gereinigt. Es erwies sich als Gemisch der beiden Epimeren.

Ausbeute: 91.4 mg = 34% als Gemisch von 76 und 77

IR: u.a. 2875; 2825 (s, CH); 1440 (m); 1235 (br, s, SiMe_3); 1040 (m); 900 (m); 810 (s).

^1H -NMR: 2.3–1.53 (m, 14 H); 0.13 (s, 18 H, Me_3Si).

MS: u.a. 280 (6%, M^+); 265 (6%, $\text{M}^+ - \text{Me}$); 208 (8%); 193 (18%); 145 (21%); 136 (22%); 135 (10%); 129 (12%); 93 (20%); 79 (28%); 73 (100%); 43 (34%); 41 (42%).

^{13}C -NMR: siehe Tabelle 7.5

b) Aus dem Dibromid (21) mit $\text{Li}/\text{Br}_2/\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{THF}$:

Ansatz: 92 mg (13.33 mg-Atom) Li; 2 Tropfen Br_2 in 50 ml THF
460 mg (4.23 mmol) Me_3SiCl in 5 ml THF
195 mg (0.66 mmol) 21 in 10 ml THF bei -13°C .

Fünfstündiges Rühren und Aufarbeitung (Arbeitsvorschrift 6.4.2b) ergab einen braunen Rückstand 0.1130 g) der chromatographisch gereinigt wurde (PE als Laufmittel)
Ausbeute 70 mg = 38% von 76 und 77

6.4.11 2^e-Chlor-4^e-trimethylsilyl-adamantan (74) und
2^a-Chlor-4^e-trimethylsilyl-adamantan (75)

27 mg (0.12 mmol) eines Gemisches der 4^e-Trimethylsilyladamantanole 63 und 68 wurden in 30 ml trockenem Benzol gelöst, mit 2 ml frisch destilliertem (über KOH) SOCl₂ versetzt und über Nacht am Rückfluß gerührt. Nach Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch in Eis/Wasser gegossen und mehrmals mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert und eingedampft. Ein gelbes Öl wurde erhalten.

Ausbeute: 24.4 mg = 83% (als Gemisch von 74 und 75)

IR: u.a. 2875; 2830; (s, CH); 1440 (m); 1240 (br; m, SiMe₃); 910 (m); 895 (s); 810 (s).

¹H-NMR: 4.43 (1H an C-2); 2.42-1.48 (m, 13H); 0.1, 0.06 (s, 9H, SiMe₃).

MS: u.a. 244, 242 (1 bzw. 2%, M⁺); 227 (11%, M⁺-Me); 191 (4%, M⁺-Me-HCl); 170 (28%); 134 (100%); 92 (51%); 86 (62%); 73 (32%).

¹³C-NMR: siehe Tabelle 7.5

4.4.12 Versuch zur Darstellung des 2-Triphenylsilyl-adamantan

a) Herstellung des Triphenylsilyllithiums (Ph_3SiLi)⁵⁸

Eine 1.25-fache Menge (bezogen auf umzusetzendes Organohalogenid) des Triphenylchlorsilans und eine 4-6-fache Menge Lithium-Schnitzel werden in einem Dreihalskolben unter Argon vorgelegt. Unter starkem Rühren tropft man 10 ml abs. THF zu, und innerhalb 5 Minuten wird die Lösung trüb ($\text{Ph}_3\text{Si-SiPh}_3$ -Bildung). 20 Minuten nach der Zugabe von THF wird die Lösung gelblich und innerhalb 2 Stunden grün-schwarz, wobei kein weißer Niederschlag von Hexaphenyldisilan beobachtet wird. Die Mischung wird unter Argonatmosphäre über Glaswolle filtriert und in einem Zweihalskolben aufgenommen und weiter umgesetzt.

b) Umsetzung von Ph_3SiLi mit 2-X-adamantan (X=Br, Cl)

Zur Ph_3SiLi -Lösung läßt man sofort die berechnete Menge der Organohalogenide in 5-10 ml THF zutropfen. Bei Raumtemperatur wird die Mischung über Nacht gerührt. Danach hydrolysiert man die Mischung mit ges. NH_4Cl -Lösung, extrahiert mit Ether, trocknet über MgSO_4 , filtriert und dampft das Lösungsmittel ein. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt.

1. Ansatz: 610 mg (2.07 mmol) Ph_3SiCl und
62 mg (8.99 mg-Atom) Li in 10 ml THF
0.2276 g (1.06 mmol) 2-Bromadamantan (4) in
5 ml THF

Nach der Zugabe von 4 beobachtet man weißen Niederschlag und innerhalb einer halben Stunde entfärbt sich die Lösung. Danach wird der Niederschlag abfiltriert, und nach der Übli-

chen Aufarbeitung wird ein Rückstand (0.2542 g) erhalten.
Das Rohprodukt wird chromatographisch gereinigt.

SC: PE/Ac = 20:1

1. Fraktion: 66.7 mg von 4 (29%)
2. Fraktion: 7.8 mg $\text{Ph}_3\text{Si-SiPh}_3$
3. Fraktion: 27 mg Ph_4Si

$^1\text{H-NMR}$: 7.40 (aromatische Protonen)

MS: u.a. 336 (38%, M^+); 259 (24%, $\text{M}^+ - \text{Ph}$); 182 (64%); 105 (20%).

2. Ansatz: 615 mg Ph_3SiCl (2.08 mmol) und
66.2 mg (9.59 mg-Atom) Li in 15 ml THF
173.8 mg (1.02 mmol) 2-Chloradamantan (5) in
10 ml THF bei 0°C
15 Stunden Reaktionszeit

SC:PE/Ac = 100:0.3

1. Fraktion: 85 mg von 5 (49%)
2. Fraktion: $\text{Ph}_3\text{Si-SiPh}_3$ (41 mg)

c) Umsetzung von 2-Adamantyllithium mit Ph_3SiCl

Nach Arbeitsvorschrift 6.4.2b wird die Mischung von 60 mg Li (8.70 mg-Atom und 0.323 g (1.50 mmol) 2-Bromadamantan (4) in Gegenwart von 2 Tropfen Br_2 bei -5°C 1/2 Stunde stark gerührt und eine Lösung von 0.5885 (1.99 mmol) Ph_3SiCl in 25 ml THF langsam zugetropft. Bei -5°C wird die Mischung eine weitere Stunde gerührt und aufgearbeitet. Das so erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt.

SC: PE/Ac 100:3

1. Fraktion: 0.2715 g von 4 mit geringer Menge von 57 (84%).
2. Fraktion: 36 mg von Ph_4Si

d) Umsetzung von 2-Bromadamantan (4) mit $\text{Na/Ph}_3\text{SiCl}$
(Wittig-Reaktion)⁴²

Nach Arbeitsvorschrift wie 6.5.2 S. 152 wird 0.3238 g (1.51 mmol) 4 mit 0.200 g Na (8.70 mg-Atom) und 0.625 g (2.12 mmol) Ph_3SiCl in 20 ml Ether 3 Stunden am Rückfluß gekocht und danach über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Aufarbeiten wird das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (PE als Laufmittel).

1. Fraktion: 43.7 mg von 57 (11%)
2. Fraktion : 0.1058 g von $\text{Ph}_3\text{Si-SiPh}_3$
3. Fraktion: 150 mg von 4 (46%)

6.5 Synthese der Trimethylstannyladamantane

a) Darstellung von Trimethyl-zinn-lithium⁶⁷ (Me_3SnLi)

Alle Reaktionen wurden unter Feuchtigkeitsausschluß in wasserfreien Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt. Glasapparaturen wurden vorbehandelt.

In einem Dreihalskolben (100 ml) wurden Lithium-Schnitzel (zehnfach molare Menge) in 10 ml absolutem THF vorgelegt. Nach Abkühlen auf 0°C wurde Trimethylzinnchlorid-Lösung (ein-molare Menge) in 5 ml THF langsam unter starkem Rühren (Magnetrührer) zugetropft. Nach 15 Minuten färbte sich die Lösung leicht grün. Das Reaktionsgemisch wurde bei 0°C weiter 3,5–4 Stunden nachgerührt, wobei die Lösung tiefgrün wird. Das überschüssige Lithium wurde unter Argon mit Glaswolle abfiltriert, und die Me_3SnLi -Lösung wurde in einem Zweihalskolben (50 ml) unter Argon bei 0°C aufgenommen und unmittelbar mit Bromadamantanderivaten weiter umgesetzt.

b) Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Stannylierung mit $\text{Me}_3\text{SnLi}/\text{THF}$ ⁶⁷

Die angegebene Menge der Bromadamantane in 5–10 ml absolutem THF wurde unter Argon zu der tief-grün gefärbten Lösung von Me_3SnLi mit je einem 30–50 molprozentigen Überschuß in THF innerhalb 5 Minuten bei 0°C unter Rühren zugetropft. Nach der Zugabe entfärbte sich die grüne Lösung langsam. Das Reaktionsgemisch läßt man Raumtemperatur erreichen, und es wurde 15 Stunden nachgerührt. Danach wurde der Überschuß an Me_3SnLi durch eine gesättigte wäßrige NH_4Cl -Lösung hydrolysiert und 3 mal extrahiert mit je 50 ml Ether. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet,

abfiltriert und am Rotationsverdampfer eingedampft.

Bei jeder Reaktion entstand unpolares Hexamethyldistanan als Nebenprodukt, das partiell durch Eindampfen und auch durch Kühlung im Eisbad abgetrennt wurde. Das erhaltene Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch gereinigt.

Da Substituieren an einem bereits zinnhaltigen Alkylrest mit gebräuchlichen Methoden (z.B. Halogenierung) wegen der Spaltung der Sn-C-Bindung meistens nicht möglich ist, müssen sich die funktionellen Gruppen im allgemeinen schon vor der Knüpfung der Sn-C-Bindung im Alkylrest befinden. Nur die Synthese vom stannylierten Keton (83) war aus dem entsprechenden stannylierten Alkohol (86) durch Jones-Oxidation möglich.

Die Organozinn-Verbindungen sind toxisch und haben einen charakteristischen Geruch. Deshalb wurden alle Reaktionen und Aufarbeitungen im Abzug durchgeführt. Das Tragen von Gummihandschuhen bei der Aufarbeitung ist notwendig, weil die Verbindungen hautreizend wirken. Inhalation der Verbindungen sollte man unbedingt vermeiden.

Folgende Verbindungen wurden nach dieser Arbeitsvorschrift synthetisiert:

2-Trimethylstannyl-adamantan (78)

Ansatz: 0.2448 g Li (35.27 mg-Atom) in 5 ml THF
 0.7608 g Me_3SnCl (3.82 mmol) in 10 ml THF
 0.6482 g 4 (3.01 mmol) in 5 ml THF

Durch die Versuchsdurchführung wie in 6.5b wurde ein Öl erhalten. Dieses Rohprodukt, das ein Gemisch von und Ausgangsmaterial war, wurde säulenchromatographisch (PE als mobile Phase) gereinigt:

1. Fraktion: 0.428 g = 65% von 78 (bezogen auf 4 verbraucht)

IR: u.a. 2890, 2835 (s, CH); 1450 (m)

$^1\text{H-NMR}$: 2.13-1.55 (br, m, 15 H); 0.06 (s, 9 H, SnMe_3 ;
 $^2\text{J}(^{117}\text{Sn-C-H}) = 48.09 \text{ Hz}$; $^2\text{J}(^{119}\text{Sn-C-H}) = 50.30 \text{ Hz}$).
 ^2J -Werte sind mit solchen von 1-Adamantyltrimethyl-
zinn vergleichbar: $^2\text{J}(^{117,119}\text{Sn-C-H, unaufgelöst}) =$
48.8 Hz ^{65b}.

MS: u.a. 300(3%, M^+); 285 (34%, $\text{M}^+ - \text{Me}$); 165 (19%, Me_3Sn^+);
135 (100%, Ad^+); 93 (13%); 79 (20%); 67 (20%);

$^{13}\text{C-NMR}$: siehe Tabelle 7.1

endo-Bicyclo[3.3.1]non-6-3n-3-carbonsäure (82)

Ansatz: 0.200 g (28.98 mg-Atom) Li

0.5660 g (2.84 mmol) Me_3SnCl in 10 ml THF

0.400 g (1.75 mmol) 7 in 5 ml THF

SC: PE/Ac = 100:3

Ausbeute:

1. Fraktion: 0.1171 g = 44% von 7

2. Fraktion: 0.1014 g = 63% von 82 (Ausbeute bezogen auf
verbrauchtes Ausgangs-
material).

Die physikalischen Daten von 82 stimmen mit denen nach
Literaturangaben ²³ überein.

Ansatz: 0.2070 g (30mg-Atom) Li

0.5970 g (3 mmol) Me_3SnCl in 10 ml THF

0.4732 (2.07 mmol) 8 in 5 ml THF

SC: PE/Ac = 100:3

Ausbeute:

1. Fraktion: 0.2764 g = 58% von 8
2. Fraktion: 0.0856 g = 60% von 82 (Ausbeute bezogen auf 8 verbraucht).

4^e-Trimethylstannyl-2-methylen-adamantan (79)

a) Aus 4^e-Brom-2-methylen-adamantan (11)

Ansatz: 0.2598 g (37.65 mg-Atom) Li
0.6595 g (3.31 mmol) Me₃SnCl in 10 ml THF
0.358 g (1.58 mmol) 11 in 5 ml THF

SC: PE als mobile Phase

Ausbeute:

1. Fraktion: 218.6 mg = 78% von 79

IR: u.a. 3050 (-CH=CH₂); 2900, 2825 (s, CH); 1635 (m, -CH=CH₂); 1435 (s); 1250 (s); 1080, 870 (s)

¹H-NMR: 4.47 (s, 2H, C=CH₂); 2.53 (2 H an C-1, C-3);
2.13-1.66 (m, restl. 11 H); 0.1 (s, 9 H, Me₃Sn;
²J(^{119,117}Sn-C-H): 51 Hz).

MS: u.a. 312 (2%, M⁺); 297 (84%, M⁺-Me); 165 (64%, ⁺SnMe₃)
147 (60%); 135 (28%); 119 (82%); 105 (65%); 91
(100%); 79 (46%); 67 (33%); 41 (36%).

¹³C-NMR: siehe Tabelle 7.6

2. Fraktion: 154 mg = 43% von 11

b) Aus 4^a-Brom-2-methylen-adamantan (12)

Ansatz: 0.390 g (47.82 mg-Atom) Li
0.87 g (4.37 mmol) Me₃SnCl in 10 ml THF
0.670 g (2.95 mmol) 12 in 5 ml THF
SC: PE als mobile Phase

Ausbeute:

1. Fraktion: 199 mg = 78% von 79
2. Fraktion: 0.3785 g = 56% von 12

2^e,4^e-Bis-trimethylstannyl-adamantan (80) und 2^a-4^e-Bis-
trimethylstannyl-adamantan (81)

Stammlösung von Me₃SnLi, 18 ml in THF:

0.500 g (72.46 mg-Atom) Li
1.3426 g (6.75 mmol) Me₃SnCl in THF

1. Ansatz: 12 ml Me₃SnLi-Lösung in THF
0.9411 g (3.20 mmol) von 21 in 5 ml THF

SC: PE als mobile Phase

Ausbeute:

1. Fraktion: 0.7561 g = 87% als Gemisch von 80 und 81
(3:2; nach ¹³C-NMR-Spektrum)

IR: u.a. 2850; 2800 (s, CH); 1440 (m); 1170 (m); 800 (m).

¹H-NMR: 2.27-1.78 (m, 14 H); 0.16, 0.23 (s, 18 H, Me₃Sn;
²J(¹¹⁷Sn-C-H) = 48 Hz; ²J(¹¹⁹Sn-C-H) = 50 Hz).

MS: u.a. 464 (1%, M⁺); 449 (1.5%); 329 (3%); 313 (7%);
299 (10%); 165 (100%); 135 (33%); 120 (5%); 91 (9%);
79 (5%).

^{13}C -NMR: siehe Tabelle 7.6

2. Fraktion: 0.3902 g = 41% von 21

2. Ansatz: 6 ml Me_3SnLi -Lösung in THF
0.473 g (1.6 mmol) von 22

SC: PE als mobile Phase

Ausbeute:

1. Fraktion: 0.216 g = 95% von 80 und 81 (9:1). Ausbeute
bezogen auf verbrauchtes Ausgangsmaterial

2. Fraktion: 0.2792 g = 59% von 22

2-Dicyanomethylen-4^e-trimethylstannyl-adamantan (84)

a) Aus 4^e-Trimethylstannyl-2-adamantanon (83)

Ansatz: 0.144 g (0.46 mmol) 83 in 20 ml Benzol
0.450 g $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ 6 Tropfen Piperidin

Fünfehnstündiges Rückflußkochen und Aufarbeitung (Arbeitsvorschrift wie in 6.4.7) ergab einen Rückstand, der säulenchromatographisch (PE:Ac = 50:1) gereinigt wurde.

Ausbeute: 130 mg = 78% von 84

IR: u.a. 2875, 2825 (s, CH); 2200 (m, CN); 1580 (m, C=C);
1440; 900 (s).

^1H -NMR: 3.5 (1 H an C-4); 3.23 (1 H an C-3); 3.03 (1 H an C-1); 2.38-1.35 (m, 10 H); 0.21 (s, 9 H, Me_3Sn);
 $^2\text{J}(^{117}\text{Sn}-\text{C}-\text{H}) = 49 \text{ Hz}$; $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-\text{C}-\text{H}) = 51 \text{ Hz}$).

MS: u.a. 362 (11%, M^+); 347 (19%); 317 (35%); 197 (4%);
165 (99%); 135 (24%); 120 (4%).

^{13}C -NMR: siehe Tabelle 7.6

b) Aus 2-Dicyanomethylen-4^e-bromadamantan (13)

Ansatz: 0.2263 g (32.8 mg-Atom) Li
0.6248 g (3.14 mmol) Me_3SnCl in 10 ml THF
0.500 g (1.81 mmol) 13 in 5 ml THF

SC: PE/Ac = 100:3

Ausbeute:

1. Fraktion: Fragmentierungsprodukte (mehrere Komponente, kein Me_3Sn -Signal; nicht identifiziert).
2. Fraktion: 50 mg = 8% von 83
3. Fraktion: 152 mg = 43% von 2-Dicyanomethylen-adamantan (85)

IR: u.a. 2900, 2800 (s, CH); 2215 (m, CN); 1580 (C=C).

^1H -NMR: 3.30 (2 H an C-1 und C-3); 2.36-1.5 (m, 12 H);

MS: u.a. 198 (40%, M^+); 156 (48%); 143 (37%); 91 (98%);
56 (85%).

2^e-Hydroxy-4^e-trimethylstannyl-adamantan (86)

1. Ansatz: 0.560 g (81.16 mg-Atom) Li
1.54 g (7.74 mmol) Me_3SnCl in 10 ml THF
0.995 g (4.31 mmol) 19 in 5 ml THF

SC: PE/Ac = 100:3

1. Fraktion: 48 mg = 8% von 1 (spektroskopische Daten bestätigen das Produkt).

2. Fraktion: 0.158 g = 23% von 82

3. Fraktion: 0.2032 g = 16% von 86

IR: u.a. 3575 (m), 3400 (br, -OH); 2850, 2825 (s, CH);
1440 (m); 1000 (s); 920 (m) cm^{-1} .

^1H -NMR: 3.90 (1 H an C-2); 2.15-1.36 (m, 14 H); 0.1 (s, 9 H, SnMe_3); $^2\text{J}(^{117}\text{Sn}-\text{C}-\text{H}) = 48 \text{ Hz}$; $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-\text{C}-\text{H}) = 50 \text{ Hz}$).

MS: u.a. 316 (2%, M^+); 301 (22%); 283 (4%); 165 (29%);
135 (25%); 134 (100%); 91 (73%); 79 (33%).

^{13}C -NMR: siehe Tabelle 7.6

4. Fraktion: 0.1036 g = 17% von 2-Adamantanol (2)
(spektroskopisch identifiziert)

4^{e} -Trimethylstannyl-2-adamantanon (83), 2^{e} Hydroxy-
 4^{a} -Trimethylstannyl-adamantan (88) und 86

Ansatz: 0.230 g (33.3 mg-Atom) Li
0.7380 g (3.7 mmol) Me_3SnCl in 10 ml THF
0.4882 (2.11 mmol) 17

SC: Fertigsäule, PE/Ac = 20:1

1. Fraktion: 0.1134 g = 21% von 83. Vermutlich entsteht dieses Produkt während der Trennung und Aufarbeitung durch Luft- O_2 aus dem entsprechenden Alkohol (86), der als Hauptprodukt bei der Umsetzung entsteht.

IR: u.a. 2915, 2860 (s, CH); 1720, 1700 (s, C=O); 1442 (m);
1080 (m).

^1H -NMR: 2.50 (1 H an C-3); 2.33 (1 H an C-1); 2.23-1.76 (m,
11' H); 0.13 (s, 9 H, SnMe_3 ; $^2\text{J}(^{117}\text{Sn}-\text{C}-\text{H}) = 51 \text{ Hz}$;
 $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-\text{C}-\text{H}) = 53 \text{ Hz}$).

MS: u.a. 314 (10%, M^+); 299 (50%); 271 (80%); 165 (89%);
149 (30%); 135 (23%); 121 (100%); 79 (65%); 67
(38%).

^{13}C -NMR: siehe Tabelle 7.6

Die Verbindung (83) 4^{e} -Trimethylstannyl-2-adamantanon wurde
auch durch Jones-Oxidation⁹² von 86 erhalten

84.5 mg (0.27 mmol) 86 wurden in 10 ml Aceton gelöst und
tropfenweise mit Jones-Reagenz versetzt. Die Lösung wurde
trüb und verfärbte sich von gelb-rot nach grün. Es wurde
solange Jones-Reagenz zugefügt, bis die gelbe Farbe nach
einigen Minuten nicht mehr verschwand und ein Niederschlag
ausfiel. Dann wurde Isopropanol zugegeben bis die Lösung
wieder grün war. Anschließend wurde abfiltriert und einge-
dampft. Der Feststoff wurde in Methylenchlorid aufgenommen,
abfiltriert, über MgSO_4 getrocknet und eingedampft. Das
so erhaltene Öl kristallisierte langsam.

Ausbeute 73 mg = 87 % von 83

2. Fraktion: 128.7 mg = 24% als Gesamtausbeute von 86
und 88 (ca. 95:5).

IR: u.a. 3375, 3375 (br, OH); 2825 (s, CH); 1440 (m);
1000 (s); 910 (m).

$^1\text{H-NMR}$: 3.90 (s, 1 H an C-2); 2.20-1.46 (m, 14 H); 0.08 (s, 9 H, Me_3Sn ; $^2\text{J}(\text{Sn-C-H}) = 50 \text{ Hz}$).

MS: u.a. 316 (2%, M^+); 301 (8%); 283 (2%); 165 (80%); 149 (32%); 135 (20%); 121 (100%); 93 (20%).

$^{13}\text{C-NMR}$: siehe Tabelle 7.6

3. Fraktion: 48.7 mg = 19% von 2

2^a-Hydroxy-4^a-trimethylstannyl-adamantan (87)

Ansatz: 0.2315 g (33.55 mg-Atom) Li
0.7375 g (3.7 mmol) Me_3SnCl in 10 ml THF
0.4882 (2.11 mmol) 15 in 5 ml THF

SD: PE:Ac = 25:1

Ausbeute:

1. Fraktion: 11 mg = 3% von 1
2. Fraktion: 23 mg = 3% von 87

IR: u.a. 3580, 3400 (br, -OH); 2875, 2840 (s, CH); 1440 (m); 1005 (m); 900 (s).

$^1\text{H-NMR}$: 3.95 (s, 1 H an C-2); 2.36-1.30 (m, 14 H); 0.1 (s, 9 H, Me_3Sn ; $^2\text{J}(\text{Sn-C-H}) = 50 \text{ Hz}$).

MS: u.a. 316 (2%, M^+); 301 (12%); 283 (5%); 165 (27%); 135 (5%); 134 (100%); 91 (64%); 79 (35%).

$^{13}\text{C-NMR}$: siehe Tabelle 7.6

3. Fraktion: 78 mg = 22% von 82

4. Fraktion: 201.4 mg = 63% von 2.

2^a-Hydroxy-4^e-trimethylstannyl-adamantan (89)

Ansatz: 0.1863 g (27 mg-Atom) Li
0.392 g (1.97 mmol) Me₃SnCl in 10 ml THF
0.3119 g (1.35 mmol) 17 in 5 ml THF
SC: PE/Ac = 50:1

Ausbeute:

1. Fraktion: Ausgangsmaterial zurückgewonnen: 0.192 g =
62% von 17
2. Fraktion: 26.5 mg = 16% von 89

IR: u.a. 3575, 3400 (s, OH); 2850, 2825 (s, CH); 1440 (m);
1000 (s); 920 (m) cm⁻¹.

¹H-NMR: 3.87 (1 H an C-2); 2.17-1.41 (m, 14 H); 0.06 (s,
9 H, SnMe₃; ²J(¹¹⁷Sn-C-H) = 48 Hz; ²J(¹¹⁹Sn-C-
H) = 51 Hz)

MS: u.a. 316 (1%, M⁺); 301 (33%); 283 (1%); 229 (5%);
165 (31%); 153 (100%); 135 (11%); 134 (50%);
91 (66%); 79 (42%).

¹³C-NMR: siehe Tabelle 7.6

89 enthält ein bißchen an 2-Adamantanol (2)

3. Fraktion: 58.5 mg = 74% 2-Adamantanol (2)

2^e-hydroxy-4^e-d-adamantan (92) und 2^e-hydroxy-4^a-d-adamantan (93) von 16 b mit Me_3SnLi

Ansatz: 0.180 g (26.08 mg-Atom) Li
0.5367 g (2.7 mmol) Me_3SnCl in 10 ml THF
0.1404 g (1.03 mmol) 4^e-Brom-2^e-deuterioxyadamantan (16b) in 3 ml THF

SC: PE Ac = 50:1

Ausbeute:

1. Fraktion 100 mg: Ferner wurde es mit PE EE = 20:1 als Laufmittel chromatographiert:

1a-Fraktion: 34.2 mg = 21% von 1

1b-Fraktion: 46.6 mg = 27% von 82

2. Fraktion: 66.5 mg = 20% von 86

3. Fraktion: 70.5 mg Diese Fraktion ist ein 5:3:2-Gemisch von 2, 92 und 93 (s. S. 96-97 Abb. 42 und 43).

IR: u.a. 3580, 3400 (OH); 2880, 2830 (s. CH); 1440 (m); 990 (s) cm^{-1} .

¹H-NMR: 3.96 (1 H an C-2); 2.3-1.37 (m, 14 H).

²H-NMR: 1.83 (4^e-d); 1.67 (4^a-d) ppm.

MS: u.a. 153 (5%, M⁺); 152 (8%); 151 (3%); 135 (100%); 134 (73%); 93 (58%); 80 (46%); 79 (72%).

Behandlung von 15 mit $\text{Me}_3\text{SnLi/THF-d}_8$

Ansatz: 0.2077 g (30.1 mg-Atom) Li in 2 ml absolutem THF-d₈ (Über LiAlH_4 getrocknet)
0.587 g (2.95 mmol) Me_3SnCl in 1 ml THF-d₈
0.295 g (1.28 mmol) 15 in 1 ml THF-d₈
SC: Fertigsäule: PE/Ac = 100:3

Ausbeute:

1. Fraktion: 16.7 mg = 9% von 1
2. Fraktion: 13.5 mg = 3% von 87
3. Fraktion: 8.6 mg = 4% Carbonsäure (82)
4. Fraktion: 71.0 mg = 36% von 2-Adamantanol (2)

Behandlung von 86 mit $\text{PBr}_3/\text{PBr}_5$

Der Versuch zur Herstellung von 4^e-Trimethylstannyl-2-bromadamantanen aus dem entsprechenden Alkanol (86) mit PBr_3 und PBr_5 gelang nicht, weil die Sn-C-Bindung gespalten wurde: Nach der Umsetzung von 86 (0.1247 g, 0.39 mmol) mit 15 ml PBr_3 (unter Eiskühlung) und 50 mg PBr_5 bei 0°C, sechsstündigem Rühren und üblicher Aufarbeitung (Arbeitsvorschrift 6.4.6 resultierte ein braunes Öl. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE als mobile Phase) gereinigt.

Ausbeute:

73.8 mg = 87% von 2-Bromadamantan (4)

Behandlung von 86 mit SOCl_2

Die Umsetzung von 86 (73 mg, 0.23 mmol) in 15 ml Benzol mit frisch destilliertem SOCl_2 und Aufarbeitung (Arbeitsvorschrift 6.4.11) ergab 2-Chloradamantan (3).

Ausbeute 31.5 mg = 80% von 3

Umsetzung von 86 mit SOCl_2 /Pyridin

Eine Lösung von 5.4 mg 86 in 3 ml Benzol wurde zu einem Gemisch von 3 ml SOCl_2 in 15 ml Benzol und 10 ml Pyridin unter Rühren zugefügt. Das Gemisch wurde unter Rückfluß über Nacht gerührt, wobei die Lösung dunkelbraun wird. Das Gemisch wurde nach dem Abkühlen in Eiswasser gegossen und mit Methylenchlorid extrahiert. Nach dem Trocknen und Eindampfen erhielt man einen braunen Rückstand, der durch Reinigung auf der Säule (PE, Ac = 50:1) nur Schwefel ergab. Man beobachtete auch kein Ausgangsmaterial. Vermutlich ist ein Komplex, der während der Umsetzung gebildet wurde, auf der Säule geblieben.

6.5.2 Darstellung von 2-Triphenylstannyl-adamantan (94)

a) Wittig-Reaktion⁴²

Eine Lösung von 0.3054 g (1.42 mmol) 2-Brom-adamantan (4) und 0.690 g (1.79 mmol) Triphenylzinnschlorid in 5 ml absoluten Cyclohexan wird zu einer Suspension von Natrium (0.21 g, 9.13 mg-Atom) in 5 ml Cyclohexan unter starker Rühren zugetropft (unter Argon). Die Reaktionsmischung wird langsam schwarz, und über Nacht bei Rückfluß nachgerührt. Die warme Mischung wird filtriert, und der Rückstand wird mit Methylenchlorid gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen ergaben nach Eindampfen ein Öl. Das Rohprodukt wurde chromatographisch von anderen Nebenprodukten abgetrennt (PE als Laufmittel).

2. Fraktion: 24 mg von 4

3. Fraktion: 0.1303 g = 19% von 94 (Feststoff)

IR: v.a. 3010 (m); 3000 (m); 2900 (st); 2828 (st); 1478 (m);
1441 (m); 1422 (st); 1350 (sch); 1098 (m); 1076 (st);
1020 (sch); 995 (m); 938 (sch) 690 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: 7.37 (m, 15 arom. Protonen); 2.8 (1 H an C-2)
2.3 (2 H an C-1 und C-3); 1.88 (m, restl. 12 H).

MS: v.a. 448 (2%, M^+); 448 (1%, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$); 311 (100%, C_6H_5^+);
197 (26%); 135 (26%); 110 (16%); 93 (11%); 67
(16%).

$^{13}\text{C-NMR}$: siehe Tabelle 7.1

4. Fraktion: 0.190 g Hexaphenyl-distannan

$^1\text{H-NMR}$: 7.28 (m, arom. Protonen)

MS: v.a. kein Molekül-Ion; 148 (4%, C_6H_5^+); 421 (6%);
311 (100%, C_6H_5^+); 197 (10%); 121 (4%).

b) Umsetzung von 4 mit Ph_3SnLi

Triphenylzinnchlorid (Kryolith) in THF wurde nach der Arbeits-
vorschrift von Lemmrich et al.¹⁶ hergestellt. Eine Lösung
von 0.55 g (1.4 mmol) Triphenylzinn-chlorid in 10 ml THF
wird unter Argon innerhalb 5 Minuten unter Rühren zu einer
Suspension von 100 mg (14.4 mg-Atom) Lithium-Schnitzel in
5 ml THF (Eiskühlung) zugetropft. Innerhalb einer halben
Stunde wird die Lösung braun. Nach zweistündigem Rühren
bei 0°C erhält man eine olivbraune Lösung, die durch Glas-
wolle unter Argonatmosphäre filtriert wird. Eine Lösung
von 3 mg 4 (1.4 mmol) in 5 ml THF wurde zur Lösung von
 Ph_3SnLi bei 0°C unter Rühren innerhalb 5 Minuten zugegeben.

und über Nacht bei 22°C gerührt. Nach dem Aufarbeiten erhält man ein Gemisch von Ausgangsmaterial und Hexaphenyl-distannan, aber kein gewünschtes Produkt. Durch Reinigung auf der Säule wurde das Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

SC: PE/Ac = 50:1

1. Fraktion: 253 mg = 84% von 4
2. Fraktion: 227.8 mg Hexaphenyl-distannan

6.6 Synthese von 2-Formyladamantan (97)

a) Darstellung von Methoxymethylen-adamantan (96)

In eine Suspension von 1 g Methoxymethyl-triphenylphosphoniumchlorid^{82a} in 15 ml absolutem Ether (alle Umsetzungen unter Argon) wurden bei Raumtemperatur 1-5 ml n-Butyllithium unter Rühren zugetropft, wobei die Lösung tiefrot wurde. Nach einer halben Stunde tropfte man 0.438 g 2-Adamantanon (1) in 15 ml Ether zu. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt, auf Eis/Wasser gegossen und mit Methylenchlorid extrahiert (3 x 75 ml). Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet, filtriert und eingedampft. Das so erhaltene braune Öl (1.4928 g) erstarrte langsam. Die säulenchromatographische Reinigung dieses Produktes über Kieselgel und Al_2O_3 (neutral) war nicht möglich, weil kein Produkt mehr von der Säule eluiert werden konnte. Aber physikalische Daten erbrachten einen Nachweis für das Produkt:

IR: u.a. 2940, 2890 (s, CH); 2825 (s, OCH_3); 1675 (m, $\text{C}=\text{CH}-$); 1430 (m); 1158 (s); 1110 (s, Vinylether)

$^1\text{H-NMR}$: 5.66 (s, 1 H, $=\text{CH}$); 3.43 (s, 3 H, OCH_3 ; 2.12-1.63 (m, restl. 14 H)

b) Verseifung von Methoxymethylen-adamantan (96)

Zur Mischung des rohen Methoxymethylen-adamantans in 20 ml Ether fügte man 6 ml 70% iger Perchlorsäure und Ether (1:1) langsam zu. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur 18 Stunden gerührt und mit Ether extrahiert, über MgSO_4 getrocknet und eingedampft, wobei ein Öl (1.3 g) erhalten wur-

de. 2-Formyladamantan (97) konnte nicht rein erhalten werden, weil das Rohprodukt offenbar auf der Säule in eine unlösliche Substanz (Polymerisierung) überführt wurde. Spektroskopische Daten⁷⁸ und folgende Derivatisierung mit Dithiol wiesen die Bildung von 2-Formyladamantan ohne Zweifel nach.

6.6.1 Darstellung von Adamantyl-Thioacetal aus Formyladamantan (97)

Allgemeine Arbeitsvorschrift⁷⁷:

Das rohe Formyladamantan (97) wurde in 25-30 ml CHCl_3 gelöst und mit einer 1-molaren Menge Dithiol versetzt. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur kühlte man die Mischung auf 0°C ab und fügte 1 ml $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ -Lösung unter starkem Rühren hinzu. Man ließ die Mischung im Kühlschrank drei Tage lang stehen. Danach wurde die Mischung dreimal mit eiskalter 10% iger KOH gewaschen und die wäßrige Phase wird mit Chloroform (3 x 75 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nach dem Trocknen über MgSO_4 eingedampft und säulenchromatographisch gereinigt.

2-Adamantyl-1,3-dithian (95)

Ansatz: 2.8 g Methoxymethyl-triphenylphosphoniumchlorid
in 30 ml Ether
8 ml n-BuLi
1.01 g 2-Adamantanon (1) in 15 ml Ether
10 ml HClO_4 (70% ig)
0.4 ml Propandithiol
1 ml $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$
SC: $\text{CCl}_4 : \text{C}_6\text{H}_6 = 50:1$

Ausbeute: 0.578 g = 34% (bezogen auf 2-Adamantanon)

IR: u.a. 2885, 2833 (s, CH); 1445 (m); 1270 (w); 1090 (w);
900 (s);

$^1\text{H-NMR}$: 4.33 (d, $J = 11$ Hz; $-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{S}^- \\ \text{S}^- \end{smallmatrix}$); 2.83 (m, 4 H); 2.3
(m, 2 H); 2.25-1.3 (m, restl. 15 H)

MS: u.a. 254 (22%, M^+); 135 (3%); 119 (100%, $\text{C}_4\text{H}_7\text{S}_2^+$);
106 (19%); 91 (8%); 79 (8%); 41 (13%).

$^{13}\text{C-NMR}$: 28.9 (C-1); 47.8 (C-2); 28.9 (C-3); 31.7 (C-4);
27.9 (C-9); 37.9 (C-6); 27.6 (C-7); 38.7 (C-8);
31.7 (C-9); 38.7 (C-10); 50.0 (C-1'); 30.4 (C-3'/
C-5'); 26.3 (C-4').

2-Adamantyl-1,3-dithiolan (93)

Ansatz: 2.8 g Salz

8 ml n-BuLi; 1 g von 1

10 ml HClO_4 (70% ig)

0.32 ml Ethandithiol

1 ml $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$

SC: $\text{PE}/\text{C}_6\text{H}_5 = 4:1$

Ausbeute: 0.7375 g = 46% (bezogen auf 1)

IR: u.a. 2950, 2850 (s, CH); 1442 (m); 1270 (m); 1090 (s);
955 (m); 900 (s).

$^1\text{H-NMR}$: 4.9 (d, $J = 11$ Hz, 1 H, $-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{S}^- \\ \text{S}^- \end{smallmatrix}$); 3.25 (s, 4 H);
2.18-1.43 (m, restl. 15 H).

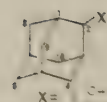
MS: u.a. 240 (19%, M^+); 212 (4%); 135 (8%); 105 (100%,
 $\text{C}_3\text{H}_5\text{S}_2$); 91 (6%); 79 (9%).

^{13}C -NMR: 32.7 (C-1); 52.2 (C-2); 32.7 (C-3); 31.6 (C-4);
27.8 (C-5); 38.1 (C-6); 27.6 (C-7); 38.9 (C-8);
31.6 (C-9); 38.9 (C-10); 56.9 (C-2'); 38.1 (C-3'/
C-4').

7 Tabellenanhang

	Seite
Tabelle 7.1: ^{13}C -chemische Verschiebungen einiger 2-substituierter Adamantane, in ppm.	160
Tabelle 7.2: ^{13}C -chemische Verschiebungen der Adamantanderivate mit einem doppelt gebundenen Substituen- ten, in ppm.	161
Tabelle 7.3: ^{13}C -chemische Verschiebungen der 2-substituierten 4^{e} -Fluor- adamantanderivate, in ppm.	162
Tabelle 7.4: ^{13}C -chemische Verschiebungen der 2-substituierten 4^{a} -Fluor- adamantanderivate, in ppm.	163
Tabelle 7.5: ^{13}C -chemische Verschiebungen der silylierten Adamantan- derivate, in ppm.	164
Tabelle 7.6: ^{13}C -chemische Verschiebungen der stannylierten Adamantan- derivate, in ppm.	165

Tabelle: 7.1 ¹³C-chemische Verschiebungen einiger 2-substituierter Adamantane, in ppm.



X =	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	
H ^a	28.5	37.8	29.5	37.8	28.5	37.8	28.5	37.8	37.8	37.8	
OH ^a	34.7	74.7	34.7	31.2	27.8	37.8	27.3	36.7	31.2	36.7	
Cl ^a	36.0	68.1	36.0	31.1	37.6	37.8	27.0	38.3	31.1	38.3	
Br ^a	36.5	63.7	36.5	31.7	27.7	38.0	27.0	38.8	31.7	38.8	
F	32.9	95.6	32.9	31.5	27.7	37.3	27.3	35.8	31.5	35.8	
Me ^a	34.0	39.1	34.0	31.4	28.6	38.7	28.3	39.6	31.4	39.6	
SiMe ₃	29.5	37.6	29.5	35.2	28.5	37.9	28.3	41.3	35.2	41.3	SiMe ₃
SnMe ₃	32.1	40.0	32.1	36.5	28.7	38.2	28.3	40.8	36.5	40.9	-0.6 SnMe ₃
SnPh ₃	32.4	43.3	32.4	36.9	28.6	38.0	28.2	40.7	36.9	40.7	-9.7 140.1 ipso 137.3 o 128.3 od m o od. n

^a Diese Werte wurden früheren Messungen entnommen.

belle: 7.2 ^{13}C -chemische Verschiebungen* der Adamantanderivate mit einem doppelt gebundenen Substituenten, in ppm.

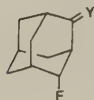


	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	CH ₂	C-11	CH
= C	46.9	215.6	46.9	39.2	27.6	36.3	27.6	39.2	39.2	39.2			
= CH ₂	39.6	158.2	39.3	39.9	29.6	37.5	29.6	39.9	39.9	39.9	100.8		
= C(CN) /CN	38.8	192.6	38.3	39.7	27.2	35.2	27.2	39.7	39.7	39.7		73.3	111.
= NOCH ₃ (anti)	29.6	166.3	36.3	39.1	29.0	36.7	29.0	37.7	37.7	39.1	^CH ₃ 50.9		
= NOCH ₃ (syn)	36.3	166.3	29.6	37.7	28.0	36.7	28.0	39.1	39.1	37.7	50.9		
= S	56.8	266.4	56.8	40.7	27.2	36.2	27.2	40.7	40.7	40.7			

* Diese Werte wurden früheren Messungen entnommen

Tabelle: 7.3 ^{13}C -chemische Verschiebungen der 4^F-Fluoradamantanderivate, in ppm.

In Klammern sind die berechneten Werte angegeben.



	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10
<u>30</u> Y = O	45.2 (45.7)	212.7 (214.6)	52.6 (51.3)	92.2 (97.0)	31.8 (32.0)	30.1 (30.0)	26.6 (26.8)	38.9 (38.7)	30.9 (37.2)	33.9 (32.9)
<u>36</u> Y = S	56.0 (55.6)	262.0 (264.4)	62.2 (61.2)	93.2 (98.5)	31.8 (31.5)	30.6 (29.9)	26.7 (26.4)	40.8 (40.2)	33.5 (38.7)	35.9 (34.4)
<u>34</u> Y = C $\begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{CN} \end{smallmatrix}$	37.7 (37.6)	187.1 (190.6)	43.6 (43.2)	92.2 (97.5)	31.5 (31.6)	30.0 (29.5)	26.3 (26.4)	39.5 (39.2)	33.7 (39.4)	34.5 (33.4)
<u>32</u> Y = CH ₂	37.5 (38.1)	153.7 (156.2)	43.9 (43.7)	94.9 (97.7)	32.5 (33.0)	31.1 (31.2)	27.2 (27.8)	38.9 (39.4)	35.5 (37.9)	33.3 (33.3)
<u>38</u> Y = NOCH ₃ (anti)	28.2 (28.4)	162.1 (164.3)	41.1 (40.7)	93.6 (96.9)	32.2 (32.4)	30.4 (30.4)	26.9 (27.2)	36.9 (37.2)	32.7 (35.7)	32.9 (32.8)
<u>39</u> Y = NOCH ₃ (syn)	34.9 (35.1)	- ^a (164.3)	- ^a (34.0)	92.2 (95.5)	- ^a (32.4)	30.4 (30.4)	26.9 (27.2)	38.4 (38.5)	- ^a (37.1)	31.7 (31.4)
<u>44</u> Y = $\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	33.3 (33.5)	71.9 (72.7)	39.7 (39.1)	93.6 (94.5)	31.7 (31.7)	30.7 (31.5)	26.6 (27.0)	31.4 (30.7)	31.8 (34.7)	25.3 (24.9)
<u>45</u> Y = $\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	33.6 (33.5)	76.0 (72.7)	39.5 (39.1)	92.2 (89.0)	32.6 (32.2)	31.3 (31.5)	26.1 (26.5)	35.9 (36.2)	29.7 (29.2)	30.5 (30.4)
<u>48</u> Y = $\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	34.4 (34.4)	62.8 (66.1)	40.4 (40.4)	93.4 (96.1)	31.5 (31.4)	31.6 (31.6)	26.5 (26.8)	30.6 (30.6)	33.5 (36.3)	25.3 (24.8)
<u>49</u> Y = $\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$	34.9 (34.8)	67.2 (66.1)	40.1 (40.4)	91.1 (88.9)	32.9 (32.0)	31.4 (31.6)	25.8 (26.2)	37.7 (37.8)	29.9 (29.1)	32.5 (32.0)
<u>50</u> Y = $\begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	35.5 (35.3)	56.6 (61.7)	40.9 (40.9)	93.2 (96.6)	31.6 (31.4)	32.0 (31.7)	26.5 (26.9)	31.4 (31.2)	34.1 (36.8)	26.1 (25.4)
<u>51</u> Y = $\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{Br} \end{smallmatrix}$	35.4 (35.3)	60.9 (61.7)	40.4 (40.9)	91.6 (89.5)	32.4 (32.1)	31.5 (31.7)	25.8 (26.5)	38.4 (38.3)	30.7 (29.7)	33.3 (30.5)
<u>54</u> Y = $\begin{smallmatrix} \text{F} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	31.3 (31.7)	92.2 (94.3)	37.7 (37.3)	92.2 (94.3)	31.3 (31.7)	31.0 (31.0)	26.2 (26.9)	31.0 (31.0)	- ^a (35.2)	25.7 (25.2)
<u>52</u> Y = $\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{F} \end{smallmatrix}$	32.0 (31.7)	96.5 (94.3)	37.7 (37.3)	91.4 (89.3)	31.8 (32.1)	31.0 (31.0)	25.8 (26.5)	35.0 (36.0)	29.6 ^m (30.2)	29.8 ^m (30.2)
<u>41</u> Y = $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	32.9 (32.8)	36.8 (37.2)	38.3 (38.4)	96.4 (97.4)	32.7 (32.7)	32.3 (32.5)	27.3 (27.9)	31.0 (31.0)	36.6 (37.6)	25.4 (25.4)
<u>42</u> Y = $\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	33.6 (32.8)	40.5 (38.2)	38.4 (38.4)	92.3 (89.3)	32.6 (33.1)	32.3 (32.5)	27.0 (27.5)	38.8 (39.1)	30.5 (29.5)	32.1 (33.3)

^a Signale konnten nicht eindeutig zugeordnet werden^m Paarweise vertauschbar

Tabelle: 7.4 ^{13}C -chemische Verschiebungen der 2-substituierten 4¹-Fluoradamantanderivate, in ppm



	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11
<u>31</u> Y = O	46.4 (45.1)	214.0 (210.3)	52.2 (51.3)	95.7 (97.0)	32.4 (32.0)	35.7 (36.0)	26.1 (26.4)	39.8 (38.7)	32.4 (32.9)	39.8 (38.9)	
<u>37</u> Y = S	56.3 (56.0)	263.9 (260.1)	61.4 (61.2)	98.0 (98.5)	32.0 (31.5)	34.9 (35.9)	36.4 (26.0)	40.9 (40.2)	34.4 (34.4)	40.0 (40.4)	
<u>35</u> Y = C $\begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{CN} \end{smallmatrix}$	33.2 (35.0)	199.5 (196.3)	43.7 (43.2)	96.4 (97.5)	32.9 (31.6)	34.1 (35.5)	25.8 (26.0)	39.1 (39.2)	33.7 (33.4)	38.0 (39.4)	
<u>40</u> Y = NOCH ₃ (anti)	29.0 (28.3)	162.3 (160.0)	41.3 (40.7)	95.7 (96.9)	- ^a (32.4)	- ^a (34.7)	26.6 (26.0)	- ^a (37.2)	31.7 (31.4)	- ^a (37.1)	OCH ₃ 51.2
<u>33</u> Y = CH ₂	38.2 (35.5)	152.8 (151.9)	43.8 (43.7)	96.0 (97.7)	32.8 (33.0)	35.4 (35.5)	26.9 (27.4)	39.0 (39.4)	33.4 (33.6)	37.7 (37.9)	CH ₂ 104.9
<u>46</u> Y = $\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	34.6 (33.9)	75.3 (68.4)	- ^a (39.1)	98.6 (89.0)	31.7 (32.2)	36.4 (37.5)	25.7 ^m (36.1)	36.3 (36.2)	25.2 ^m (24.9)	- ^a (36.4)	
<u>47</u> Y = $\begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	33.9 (33.9)	69.3 (68.4)	39.5 (39.1)	96.6 (94.5)	32.0 (31.7)	35.4 (37.5)	26.2 (26.6)	30.6 (30.7)	30.6 (30.4)	29.3 (30.9)	
<u>43</u> Y = $\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	33.2 (33.2)	39.0 (32.8)	36.3 (35.4)	97.3 (89.2)	33.0 (33.0)	36.5 (35.7)	26.8 (27.1)	39.1 (39.1)	25.9 (25.1)	37.2 (37.6)	CH ₃ 19.8
<u>53</u> Y = $\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{F} \end{smallmatrix}$	32.4 (32.1)	94.9 (89.3)	37.1 (37.3)	94.9 (89.3)	32.4 (32.1)	35.5 (37.0)	25.7 (26.1)	35.8 (37.0)	25.5 (25.2)	33.9 (32.2)	

^a Signale können nicht eindeutig zugeordnet werden



<u>55b</u>	93.6 (94.8)	53.2 (52.8)	208.8 (213.6)	45.6 (45.9)	30.5 (35.6)	30.5 (30.7)	20.0 (18.6)	37.8 (37.6)	39.0 (39.0)	
------------	----------------	----------------	------------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	--

Tabelle: 7.5 ¹³C-chemische Verschiebungen der silylierten Adamantanderivate, in ppm.

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	CN	Si
59 Y = O	45.9 (46.7)	216.1 (220.1)	47.4 (47.6)	39.0 (39.0)	28.7 (28.6)	33.4 (33.7)	27.1 (27.6)	39.2 (39.3)	44.2 (42.7)	35.5 (36.6)			
60 Y = C ^{CN} _{CN}	39.0 (38.6)	194.8 (196.1)	39.9 ^a (39.8)	41.2 ^a (39.5)	28.7 (28.2)	33.2 (33.2)	26.8 (27.2)	39.4 (39.8)	45.2 (43.2)	36.1 (37.1)	76.0	111.9 111.7	
68 Y = 	33.9 (34.5)	74.8 (78.2)	35.9 (35.7)	33.9 (31.0)	28.8 ^a (28.9)	35.05 (35.2)	27.2 (27.3)	36.9 (36.9)	34.9 (34.7)	34.6 (34.1)			
63 Y = 	34.6 (34.5)	76.8 (78.2)	35.5 (35.7)	überl. (36.5)	28.3 ^a (28.3)	35.1 (35.2)	27.4 (27.4)	31.5 (31.3)	40.3 (40.2)	28.6 ^a (28.6)			
73 Y = 	37.4 (36.3)	67.4 (67.2)	37.4 (37.5)	39.5 (38.6)	28.1 (28.0)	35.1 (35.4)	27.1 (27.1)	32.0 (31.8)	42.6 (42.3)	28.7 (29.1)			
74 Y = 	28.1 (28.0)	38.6 (38.1)	36.9 (37.0)	71.1 (71.6)	36.2 (35.8)	71.1 (71.2)	27.2 (27.6)	35.5 (36.3)	42.0 (41.8)	28.1 (28.5)			
75 Y = 	28.5 (28.6)	31.0 (30.9)	37.1 (37.0)	69.5 (71.6)	35.8 (35.8)	38.2 (38.4)	27.5 (27.6)	37.7 (36.3)	34.1 (34.6)	35.1 (35.7)			
76 Y = 	29.2 (29.3)	41.3 (41.1)	- ^a (30.5)	41.3 (41.1)	29.2 (29.3)	35.2 (35.3)	28.3 (28.5)	35.2 (35.3)	- ^a (44.8)	33.5 (32.6)			

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	SiMe3
58 Y = O	47.0 (46.9)	218.3 (209.0)	48.0 (47.6)	39.8 (39.0)	28.9 (28.6)	40.3 ^a (39.8)	28.0 (27.4)	39.6 ^a (39.3)	37.1 (36.6)	42.6 (42.7)	-1.1
62 Y = 	35.0 (34.7)	74.5 (72.1)	35.9 (35.7)	34.6 (31.0)	28.7 (28.8)	41.3 (41.3)	27.8 (27.1)	37.0 (36.8)	29.1 (28.6)	39.5 (40.2)	-0.1
72 Y = 	33.9 (34.7)	72.4 (72.1)	35.9 (35.7)	37.9 (36.5)	28.3 (28.3)	40.9 (41.3)	28.0 (27.6)	31.3 (31.3)	34.6 (34.1)	35.0 (34.7)	-0.1
77 Y = 	29.6 (29.5)	- ^a (35.0)	26.9 (30.5)	- ^a (35.0)	29.6 (29.5)	41.3 (41.4)	28.3 (28.1)	41.3 (41.4)	33.5 (32.5)	52.6 (44.8)	-0.1

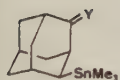
^a paarweise vertauschbar

^a Signale konnten nicht einwandfrei zugeordnet werden.

Tabelle: 7.6 ¹³C-chemische Verschiebungen der stannylierten Adamantenderivate, in ppm.



	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	CN	SnMe ₃
83 Y = O	47.2	218.3	50.1	40.4	31.2	35.0	27.4	39.2	44.5	37.3			-9.2
	(46.7)	(219.7)	(50.5)	(41.4)	(31.2)	(35.0)	(27.8)	(39.6)	(42.3)	(37.9)			
89 Y = CH ₂	39.2	160.0	42.5 [*]	41.6 [*]	32.0	35.9	28.2	39.3	43.4	38.1	99.4		-9.5
	(39.1)	(161.3)	(42.9)	(42.1)	(32.2)	(36.2)	(28.9)	(40.3)	(43.0)	(38.6)			
94 Y = C ^{CN} _{CN}	38.9	195.0	42.2 [*]	41.8 [*]	31.0	34.5	27.0	39.6	45.6	37.6	75.8	111.9 111.7	-9.1
	(38.6)	(195.7)	(42.4)	(41.9)	(30.8)	(34.5)	(27.4)	(40.1)	(42.8)	(38.4)	(73.3)		
99 Y =	34.9	75.2	39.1	31.3 [*]	31.2 [*]	36.4	27.1	38.1	34.2	35.5			-9.5
	(34.5)	(77.8)	(38.3)	(33.4)	(31.4)	(36.5)	(27.5)	(37.1)	(34.3)	(35.4)			
96 Y =	34.9	76.5	38.0 [*]	37.3 [*]	30.7	36.5	27.5	31.4	39.8	29.8			-9.5
	(34.5)	(77.8)	(38.3)	(38.9)	(30.9)	(35.5)	(28.0)	(31.6)	(39.8)	(29.9)			
90 Y =	32.7	44.0	36.0	44.0	32.7	37.1	28.5	37.1	44.3	35.4			-9.7
	(31.9)	(43.1)	(35.7)	(43.1)	(31.9)	(36.9)	(28.9)	(36.9)	(44.0)	(35.2)			
91 Y =	32.2	43.5	36.0	39.0	32.2	36.8	28.8	41.9	39.8 [*]	39.5 [*]			-9.7
	(31.9)	(43.1)	(35.7)	(38.7)	(32.3)	(36.9)	(28.5)	(41.3)	(39.6)	(39.6)			



	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	SnMe ₃
97 Y =	34.8	73.8	38.4	34.2	31.4	41.0	28.0	36.1	31.1	38.7	-9.5
	(34.9)	(73.4)	(38.3)	(33.4)	(31.4)	(40.9)	(27.1)	(37.1)	(29.9)	(39.8)	
98 Y =	34.9	75.2	38.3	37.1	31.3	36.5	27.2	31.3	35.6	34.3	-9.4
	(34.9)	(73.4)	(38.3)	(38.9)	(30.9)	(40.9)	(27.6)	(31.6)	(35.4)	(34.3)	

* paarweise vertauschbar

8 Literaturverzeichnis

- 1 a) N.L. Allinger, M.T. Tribble, M.A. Miller und D.H.
Wertz, J. Amer. Chem. Soc., 93, 1637 (1971).
b) E.M. Engler, J.D. Andose und P.v.R. Schleyer, J. Amer.
Chem. Soc., 95, 8005 (1973).
- 2 R.C. Fort Jr., Adamantane, Marcel Dekker Inc., New York
1976.
- 3 a) M. Davis, O. Hassel, Acta Chem. Scand., 17, 1181 (1963).
b) C. Altona und M. Sundaralingam, Tetrahedron 26, 925
(1970).
- 4 a) G.H. Wahl Jr., R.L. Greene und J. Bordner, J. Chem.
Soc., Chem. Commun., 927 (1973).
b) D. Chadwick, A.C. Legon und D.J. Millen, J. Chem.
Soc., Faraday Trans II, 2064 (1972).
- 5 G. Snatzke und D. Marquarding, Chem. Ber., 100, 1710
(1967).
- 6 A. Saika, C.P. Slichter, J. Chem. Phys., 22, 26 (1954).
7 M. Karplus, J.A. Pople, J. Chem. Phys., 38, 2803 (1963).
8 J. Mason, J. Chem. Soc., A, 1038 (1971).
- 9 F.W. Wehrli und T. Wirthlin, Interpretation of Carbon-
13-Spectra, Heyden, London, 1976.
- 10 a) D.M. Grant und B.V. Cheney, J. Amer. Chem. Soc., 89,
5315 (1967).
b) E. Breitmaier und G. Bauer, ¹³C-NMR-Spektroskopie,
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1977.
- 11 E.L. Eliel, W.F. Baily, L.D. Kopp, R.L. Willer, D.M.
Grant, R. Bertrad, K.A. Christensen, D.K. Dalling, M.W.
Duch, E. Wenkert, F.M. Schell und D.W. Cochran, J. Amer.
Chem. Soc., 97, 322 (1975).
- 12 a) H. Duddeck und H. Klein, Tetrahedron 33, 1971, (1977).
b) H. Duddeck und P. Wolff, Org. Magn. Reson., 8, 593
(1976).
- 13 T. Pehk, E. Lippmaa, V.V. Sevostjanova, M.M. Krayushkin
und A.I. Tarasova, Org. Magn. Reson., 3, 783 (1971).

- 14 W. Kitching, M. Marriott, W. Adcock und D. Doddrell, J. Org. Chem., 41, 1671 (1976).
- 15 a) G.E. Maciel, H.C. Dorn, R.L. Greene, W.A. Kleschick, M.R. Peterson Jr. und G.H. Wahl Jr, Org. Magn. Reson., 6, 178 (1974).
b) R.R. Perkins und R.E. Pincock, Org. Magn. Reson., 8, 165 (1976).
- 16 H. Beierbeck und J.R. Saunders, Can J. Chem., 54, 2985 (1976).
- 17 T.P. Forrest und J.G.K. Webb, Org. Magn. Reson., 12, 371 (1979).
- 18 a) A.D. Buckingham, Can. J. Chem., 38, 300 (1960).
b) H.J. Schneider und W. Ansorge, Tetrahedron 33, 265 (1977).
c) H.J. Schneider und V. Hoppen, J. Org. Chem., 43, 3866 (1978).
d) H.J. Schneider, W. Freitag und E. Weigand, Chem. Ber., 111, 2656 (1978).
- 19 H. Duddeck und M.R. Islam, Org. Magn. Reson., 16, 32 (1981).
- 20 "Bestewerte" von H.O. Pritchard und H.A. Skinner, Chem. Rev., 55, 745 (1955).
- 21 R.J.W. Le Fèvre, Adv. Phys. Org. Chem., 3, 1 (1965).
- 22 H. Duddeck und H.T. Feuerhelm, Tetrahedron, 36, 3009 (1980).
- 23 H.T. Feuerhelm, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1980.
- 24 J.W. De Haan, L.J.M. Van De Ven, H. Vlems, M.M.E. Schef-fers-Sap, H. Gillissen und H.M. Buck, Tetrahedron, 36, 799 (1980).
- 25 H. Duddeck, Tetrahedron, 34, 247 (1978).
- 26 H. Duddeck, Habilitationsschrift, Bochum, 1978.
- 27 H. Duddeck und M.R. Islam, Tetrahedron, 37, 1193 (1981).

- 28 W. Adcock und A.N. Abeynickrema, J. Org. Chem., 47, 2945 (1982).
- 29 H. Stone und H. Shechter, J. Org. Chem., 15, 491 (1950).
- 30 D. Faulkner und M.A. McKervey, J. Chem. Soc. (C), 3906 (1971).
- 31 A.W.J.D. Dekkers, J.W. Verhoeven und W.N. Speckamp, Tetrahedron, 29, 1691 (1973).
- 32 J.W. Greidanus, Can. J. Chem., 48, 3530, 3593 (1970).
- 33 P.C. Fort Jr. und P.v.R. Schleyer, J. Org. Chem., 30, 789 (1965).
- 34 K.S. Bhandari und R.E. Pincock, Synthesis, 655 (1974).
- 35 G. Snatzke und G. Eckhardt, Chem. Ber., 101, 2010 (1968).
- 36 G.A. Olah und J. Welch, Synthesis, 653 (1974).
- 37 T. Fujii, C.C. Wu, S. Yamada, Chem. Pharm. Bull., 15, 345 (1967).
- 38 H. Selter und C. Wulff, Ber., 93, 1367 (1960).
- 39 F.N. Stepanov, V.F. Bakkan, J. Gen. Chem., USSR, 34, 580 (1964).
- 40 P.T. Lansbury und J.D. Sidler, Chem. Commun., 16, 373 (1965).
- 41 V.M. Mironov, T.K. Gar, N.S. Fedotov und G.E. Evert, Russ. Chem. Rev., 50 (3), 262 (1981).
- 42 R.M.G. Roberts, J. Organometal. Chem., 63, 159 (1973).
- 43 D.E. Applquist und L. Kaplan, J. Amer. Chem. Soc., 87, 2194 (1965).
- 44 V.P. Uschchenko, Dissertation, Volgograd, USSR 1973.
- 45 V.F. Mironov, N.S. Fedotov und G.E. Goler, Chemistry and Prospects for the Application of Hydrocarbons of the Adamantane Series and Allied Compounds: Ukraine Republic Conference, Summaries of Papers presented, Kiev, 8 (1974).
- 46 E.A. Chernyshev, N.G. Komalenkova, S.A. Bashkirova, N.S. Fedotov, G.E. Evert und V.F. Mironov, Zh. Obsch. Khim., 48, 577 (1978).

- 47 V.V. Kaverin, Dissertation, Ins. Org. Chem., Bashkir Div. (USSR), Aca. Sci., Ufa 1978.
- 48 a) H. Gilman und H.J.S. Winkler, in H. Zeiss Organometallic Chemistry, Reihnhold, New York, 1960.
b) D. Wittenberg und H. Gilman, Quart. Reviews, 13, 116 (1959).
c) F.W.G. Fearson und H. Gilman, J. Organometal. Chem., 9, 403 (1967).
- 49 J.H. Wieringa, H. Wynberg und J. Strating, Synth. Commun., 1, 7 (1971).
- 50 G. Molle, J.E. Dubois und P. Bauer, Synth. Commun., 8, 39 (1978).
- 51 a) H. Sakurai und F. Kondo, J. Organomet. Chem., 92, C 46 (1975).
b) H. Sakurai, A. Okada, M. Kira und K. Yonezawa, Tetra-
hedron Lett., 1511 (1971).
c) M.A. Shippey und P.B. Dervan, J. Org. Chem., 42, 2655 (1977).
d) R. Balasubramarian und J.P. Oliver, J. Organomet. Chem., 197, C 7 (1980).
- 52 W. C. Still, J. Org. Chem., 41, 3063 (1976).
- 53 D. Krüerke, Chem. Ber., 95, 174 (1962).
- 54 M.E. Jung, W. Alex Andrus und P.L. Orunstein, Tetra-
hedron Lett., 4175 (1977).
- 55 T. Torita, Y. Okumoto, H. Saicurai, J. Chem. Soc.,
Chem. Commun., 874 (1978).
- 56 A. Ekouya, J. Dunoguès und R. Calas, J. Chem. Research
Synop., No. 8, 296 (1978).
- 57 a) E.R.H. Walker, Chem. Soc. Rev., 5, 23 (1976).
b) W.J. Genslar, F. Johnson und A.D.B. Sloan, J. Amer.
Chem. Soc., 82, 6074 (1960).
- 58 H. Gilman, D.J. Peterson und D. Wittenberg, Chem. und
Industry 8, 1479 (1958).
- 59 A.G. Brook und S. Wolff, J. Amer. Chem. Soc., 79, 1431 (1957).

- 60 a) C.A. Kraus und R.H. Bullard, J. Amer. Chem. Soc., 48,
2131 (1926).
b) D.D. Davis, Organometal. Chem. Rev., Sec. A, 6, 283
(1970).
- 61 S.S. Koermer, M.L. Hall, T.G. Traylor, J. Amer. Chem.
Soc., 94, 7205 (1972).
- 62 G.F. Smith, H.G. Kuivila, R. Simon und L. Sultan, J.
Amer. Chem. Soc., 103, 833 (1981).
- 63 H.G. Kuivila, K.R. Wursthorn, Tetrahedron Lett., 4357
(1975).
- 64 K.R. Wursthorn, H.G. Kuivila, G.F. Smith, J. Amer. Chem.
Soc., 100, 2779 (1978).
- 65 a) W. Kitching, H. Olszowy, J. Waugh und D. Doddrell,
J. Org. Chem., 43, 898 (1978).
b) E.W. Della und H.K. Patney, Austr. J. Chem., 32,
2243 (1979).
- 66 W. Kitching, H.A. Olszowy und K. Harvey, J. Org. Chem.,
47, 1893 (1982).
- 67 C. Tamborski, F.E. Ford und E.J. Soloski, J. Org. Chem.,
28, 237 (1963).
- 68 A. Rahm, M. Pereyre, M. Petrance und B. Barbe, J. Or-
ganometal. Chem., 139, 49 (1977).
- 69 F.R. Jensen und D.D. Davis, J. Amer. Chem. Soc., 93,
4047 (1971).
- 70 K. Sisido, S. Kozima und K. Takizawa, Tetrahedron Lett.,
33, (1967).
- 71 W.H. Glaze und C.M. Selman, A.L. Ball und L.E. Bray,
J. Org. Chem., 34, 641 (1969).
- 72 H.G. Kuivila, J.L. Considine, J.D. Kennedy, J. Amer.
Chem. Soc., 94, 7206 (1972).
- 73 a) C.A. Grob, Angew. Chem., 81, 543 (1969).
b) A.C. Udding, H. Wynberg, J. Strating, Tetrahedron
Lett., 5719 (1968).
c) J.A. Peters, Synthesis, 321 (1979).

- 74 a) T. Sasaki, S. Eguchi, T. Toru, J. Org. Chem., 36, 3460 (1971).
b) T. Sasaki, S. Eguchi, T. Toru, J. Amer. Chem. Soc., 91, 3390 (1969).
c) T. Sasaki, S. Eguchi, T. Toru, J. Org. Chem., 35, 4109 (1970).
- 75 H. Duddeck und M.R. Islam, Org. Magn. Reson., im Druck.
- 76 C. Tamborski, F.E. Ford und E.J. Soloski, J. Org. Chem., 28, 181 (1963).
- 77 a) E.J. Corey und D. Seebach, Angew. Chem., 1134 (1965).
b) D. Seebach und E.J. Corey, J. Org. Chem., 40, 231 (1975).
- 78 J. Scharp, H. Wynberg und J. Strating, Rec. Trav. Chim., 89, 18 (1970).
- 79 D. Farcasin, Synthesis, 615 (1972).
- 80 E. Bernaert, D. Danneels, M. Anteunis und G. Verhegge, Tetrahedron, 29, 4147 (1973).
- 81 P. Magnus und G. Roy, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 822 (1979).
- 82 a) G. Wittig und M. Schlosser, Chem. Ber., 94, 1373 (1961).
b) G. Wittig, W. Böll und K.H. Krück. Chem. Ber., 95, 2514 (1962).
- 83 S.I. Nazukua, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 11, 1043 (1973).
- 84 F.N. Stepanov und N.L. Dovgan, Zh. Organ. Khim., 4, 277 (1968).
- 85 C. Earnshaw, C.J. Wallis und S. Warren, J. Chem. Soc. Perkin I, 3099 (1979).
- 86 a) C. Earnshaw, C.J. Wallis und S. Warren, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 314 (1977).
b) S.G. Levine, J. Amer. Chem. Soc., 80, 6150 (1958).
- 87 J.A. Dixon, P.A. Gwinner, D.C. Lini, J. Amer. Chem. Soc., 87, 1379 (1965).

- 88 T. Schaefer und W.G. Schneider, Can. J. Chem. 41, 966 (1963).
- 89 W.G. Brown und B.A. Bluestein, J. Amer. Chem. Soc., 65, 1082 (1943).
- 90 a) D. Seebach, H. Siegel, K. Müllen und K. Hiltbrunner, Angew. Chem., 91, 844 (1979).
b) H. Siegel, K. Hiltbrunner und D. Seebach, Angew. Chem., 91, 845 (1979).
- 91 a) F.W. van Deursen und P.K. Korver, Tetrahedron Lett., 3923 (1967).
b) F.W. van Deursen und A.C. Udding, Rec. Trav. Chim., 87, 1243 (1968).
c) F.W. van Deursen und J. Bakker, Tetrahedron, 27, 4593 (1971).
- 92 K. Bowdon, I.M. Hellbron, E.R.H. Jones und B.C.L. Weedon, J. Chem. Soc. (London), 39 (1946).

9 Lebenslauf

A. Persönliche Daten:

Geburtsdatum: 5.2.1949
Geburtsort: Jessore, Bangladesh (damalige Ost-Pakistan)
Eltern: Md. Kismat Ali,
Mst. Rahima Khatoon, geb. Jessore
Familienstand: verheiratet seit 5.9.1974
Ehefrau: Shirin Jahan, geb. 1.7. 1954
Vater eines Sohnes Md. Atiqul Islam, geb. 24.7.1975 und einer Tochter, Dolly, geb. 6.11.1982.

B. Schulausbildung: 1956-1965 Abschluß mit einem Secondary School Certificate (SSC), Jessore

C. Hochschulausbildung: Juli 1965 - April 1967: Abschluß mit dem Higher Secondary Certificate (HSC); Jessore

D. Universitätsstudium: September 1967 - März 1973: Chemiestudium an der Universität Dacca. Abschluß M.Sc. (Master of Science).

E. Berufliche Tätigkeit:
i) Februar 1973 - März 1974: Analytiker bei der Firma Squibb (Pharmaindustrie) in Dacca.
ii) April 1974 - Mai 1978: Dozent für Organische Chemie an der Jahangirnagar Universität, Dacca, Bangladesh.

F. Aufenthalt in Deutschland:
Juni 1978 - Dezember 1978: Vorbereitende Deutschkurse und Mitglied des Arbeitskreises von Prof. Dr. R. Tschesche, Universität Bonn.
Januar 1979 - Oktober 1979: Absolvierung aller für die Zulassung zur Promotion notwendigen Auflagen (Deutsche Sprachprüfung, Kenntnisprüfung in Strukturchemie und experimentelle Arbeit) an der Ruhr-Universität Bochum.
April 1980 - Mai 1982: Anfertigung der Doktorarbeit bei Herrn Privat-Dozent Dr. Helmut Duddeck.

